FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Série E
N° d'ordre : 74

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR-ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Léon BOISSELET
MAITRE DE CONFÉRENCES ADJOINT A LA
FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

1re THÈSE : Contribution à l'étude des constituants techniques de la Tourbe.

2e THÈSE : Étude de quelques dérivés organiques du Mercure.

Soutenues le 15 Janvier 1944 devant la Commission d'examen :

MM. Georges DUBOIS, *président* ;
A. KIRRMANN, H. WEISS, R. RAMBAUD, *Examinateurs.*

CLERMONT-FERRAND
IMPRIMERIE REGIONALE, 37, rue Montlosier

1944

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Série E
N° d'ordre : 74

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR-ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Léon BOISSELET

MAITRE DE CONFÉRENCES ADJOINT A LA
FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

1re THÈSE : **Contribution à l'étude des constituants techniques de la Tourbe.**

2e THÈSE : **Étude de quelques dérivés organiques du Mercure.**

Soutenues le 15 Janvier 1944 devant la Commission d'examen :

MM. Georges DUBOIS, *président* ;
A. KIRRMANN,
H. WEISS,
R. RAMBAUD,
} *Examinateurs.*

CLERMONT-FERRAND
IMPRIMERIE RÉGIONALE, 37, rue Montlosier

1944

FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

MM.

Doyen. . . . . : A. DANJON, professeur d'Astronomie.
Doyen honoraire . . . : E. BATAILLON.
Professeurs honoraires : E. CHATTON — E. ESCLANGON — M. FRECHET — H. GAULT — M. GIGNOUX — L. HACKSPILL — E. de MARGERIE — G. RIBAUD — E. THIRY — E. TOPSENT — G. VALIRON — H. VILLAT.

Professeurs :

H. OLLIVIER.	Physique générale.
E. TERROINE.	Physiologie générale.
J. de LAPPARENT . . .	Minéralogie et Pétrographie.
G. DUBOIS.	Géologie et Paléontologie.
P. de BEAUCHAMP . .	Zoologie et Anatomie comparée.
L. BOUNOURE.	Biologie générale.
R. ROMANN.	Chimie générale et Chimie physique.
G. FOEX.	Physique expérimentale.
A. KIRRMANN.	Chimie organique.
H. WEISS.	Physicochimie des hydrocarbures.
L. NEEL.	Physique générale.
G. HUGEL.	Chimie du pétrole.
R. HOCART.	Minéralogie.
A. ROUSSEL.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions.
J. MARESQUELLE. . .	Biologie végétale.
Ch. EHRESMANN. . . .	Topologie.
R. BONNET.	Physique et Chimie biologiques.
A. CHRETIEN.	Chimie minérale.
H. FORESTIER.	Chimie.
Ch. SADRON.	Physique générale.
J. YVON.	Physique mathématique.
N.	Mécanique rationnelle.
N.	Chimie générale.
N.	Analyse supérieure.
N.	Physique du Globe.

Maîtres de conférences :

J. ROTHE.	Physique du Globe.
Ph. L'HERITIER. . . .	Zoologie.
L. CAGNIARD.	Physique du Globe.
A. HEE.	Botanique.
E. WOLFF.	Biologie générale.
Cl. CHABAUTY.	Mathématiques générales.
A. LICHNEROWICZ . .	Mathématiques.
N.	Chimie appliquée.

Secrétaire :

E. MARANDON. . . .

A MON ÉPOUSE

A LA MÉMOIRE DE MON FILS

A MONSIEUR HENRI WEISS

Témoignage de reconnaissance.

INTRODUCTION

En Août 1941 le Ministère de la Production Industrielle (Direction des Mines et Bureau des Recherches Géologiques et Géophysiques) décidait de faire un inventaire de toutes les tourbières de France, dans le but de reconnaître les gisements exploitables en vue de pallier au manque de combustibles pour foyers domestiques et, dans une certaine mesure, pour l'industrie. Le travail demandé devait être exécuté rapidement. Mais il s'agissait dès le début d'attirer l'attention sur les tourbes qui pouvaient être destinées à d'autres usages que celui de combustible. En ce qui concerne l'utilisation dans les véhicules à gazogène, nous mentionnerons qu'il s'agit avant tout d'un problème du taux de cendres des tourbes nécessitant des cendriers plus volumineux et d'une conception de l'appareillage évitant les perturbations dans la marche normale dues aux goudrons qui se sont révélés plus stables que les goudrons de bois. L'utilisation de la tourbe comme matière première de l'industrie chimique présente un problème différent. Il ne s'agit nullement de procéder à une classification morphologique ou botanique comme elle a été proposée par les Suédois, Weber et d'autres, mais à une mise en évidence des constituants techniques et à la possibilité de leur utilisation.

Notre travail comprendra une discussion de la valeur des constituants et une élaboration de procédés pratiques et fidèles de leur détermination. La mise au point des méthodes a comporté de nombreuses difficultés, et nous nous efforcerons de faire comprendre pourquoi nous avons préconisé les modes opératoires actuellement employés dans nos laboratoires.

Les constituants principaux des plantes fraîches sont la cellulose, la lignine, les résines et les cires. Comme composés secondaires nous mentionnerons les pentosa-

nes, les sucres, les matières pectiques. Dans les tourbes nous rencontrons toutes ces substances et en plus les produits de transformation de la lignine : les acides humiques. Les tourbes étant quelquefois la matière première la moins coûteuse et contenant un pourcentage élevé en lignine ou produits de transformation, il devient clair que pour certains emplois, que nous citerons à la suite, elle soit une substance plus précieuse pour l'industrie chimique que la plante fraîche ; mais la valorisation rationnelle n'était pas possible, puisque les constituants techniques de la partie organique n'avaient pas été déterminés.

Nous décrirons d'abord les propriétés des différentes catégories de substances rencontrées dans la tourbe et les réactions utilisées pour la séparation des constituants techniques. Nous verrons que l'échantillonnage et la préparation de la substance ont une importance capitale. Nous avons essayé différents procédés, basés sur des réactions connues, pour évaluer la composition, mais nous les avons abandonnés, car les résultats variaient d'un essai à l'autre. Nous avons établi l'ordre des déterminations et fixé le mode opératoire que nous exposerons en détail. Les résultats obtenus nous permettent de choisir une tourbe pour un usage déterminé. Le plan de notre travail sera le suivant :

Le premier chapitre portera sur les glucides : la cellulose, les pentosanes. Nous décrirons les utilisations, les réactions qui ont permis de séparer les constituants.

Les produits de transformation des glucides : les sucres et les matières pectiques se rapprochant de ces substances feront l'objet du second chapitre. Nous verrons que ces corps jouent un rôle secondaire et que seulement dans certains cas leur détermination est nécessaire, par exemple dans la valorisation des tourbes par l'hydrolyse, suivie d'une fermentation aliphatique. Ces composés d'importance secondaire doivent être enlevés avant qu'on puisse aborder la recherche des constituants principaux.

Le travail se poursuivra par la constitution, l'analyse et les applications de la lignine. Ce constituant peut être la base d'une industrie chimique et présente dans les tourbes un intérêt tout particulier.

Les produits de la transformation de la lignine : les acides humiques, forment le constituant caractéristique de la tourbe. La constitution et l'origine de ces corps

ont soulevé beaucoup de discussions. Nous essayerons d'éclaircir la chimie de ces produits. La séparation chimique a présenté beaucoup de difficultés et malgré l'étude de différentes méthodes elle reste longue et onéreuse. La difficulté réside dans le choix d'un mode opératoire approprié utilisant des réactifs sans action sur les autres constituants de la tourbe.

Nous décrirons la séparation des cires et résines. Nous discuterons les méthodes proposées, l'ordre de détermination avec les détails opératoires, les motifs qui nous ont fait abandonner des réactions citées par différents auteurs.

Le travail se terminera par l'interprétation de résultats d'analyses de différentes tourbes et les considérations qui nous permettent de destiner un échantillon à un usage déterminé.

Avant d'exposer les résultats de notre travail nous tenons à remercier le Comité des Tourbières, Messieurs Fidel et Ferronnière, dont les équipes ont fourni les échantillons de tourbe, Mademoiselle S. Vermynck, Monsieur T. Salomon, qui ont bien voulu vérifier les résultats obtenus. Nous leur confions la suite de notre étude.

CHAPITRE Ier

LES GLUCIDES

LA CELLULOSE

Le principal constituant de la plante fraîche est la cellulose. Il est donc facile à comprendre que beaucoup de chercheurs étaient d'avis qu'elle avait joué un rôle prépondérant dans la formation des combustibles minéraux solides (Wiliscenus, J. für prakt. Chemie, p. 471, 1909 ; Heuser, Ztschr. f. angew. Chem. p. 393, 1913). Wheeler & Jones (Constitution of coal p. 707, 1916) ont trouvé tout naturel cette hypothèse qui paraissait d'ailleurs être confirmée par les expériences de Bergius. Cet auteur traita la cellulose sous pression en présence d'eau à des températures de 300 à 330° et obtint une substance qui ressemblait aux acides humiques. Mais nous verrons par la suite que les produits de Bergius diffèrent des acides humiques naturels. Cagniard de la Tour, Violette, Baroulier, Frémy et d'autres (C.R. 88, 1048, 1879) ont chauffé du bois et des plantes sous pression à des températures de 300 à 360° et ont obtenu des masses de couleur brun-noir.. Ils en concluaient que les combustibles minéraux solides s'étaient formés par un processus analogue, mais toutes les théories basées sur ces expériences ont été réfutées par les travaux de Fischer & Schrader (Brennst. Chem. p. 37, 1921 ; p. 65, 1922). La décomposition de la cellulose avait déjà été observée par Mitscherlich en 1850 (Hinrichsen &

Taczak, Chem. der Kohle, p. 63), Van Tieghem (C.R. 88, p. 205, 1879) publia en 1879 un mémoire sur la fermentation de la cellulose par l'amylobacter. Ses travaux furent confirmés ensuite par Hoppe-Seyler (Ztsch. f. physiologische Chem. 66, p. 13, 1899). Tappeiner (Berichte p. 999, 1882 ; p. 1734, 1883) a démontré que, dans la vase des marais, il se trouvait des microorganismes capables de dégrader la cellulose. Parmi les auteurs ayant étudié l'action des bactéries, citons : Walther (Allg. Paläntologie, p. 162, 1919), Stocklasa (Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden t. 5, IIe partie, p. 891), Omeliansky (Handbuch der techn. Mykologie t. III, p. 245, 261, 262), White & Thiessen (Brennst. Chem. 2, 40, 1921), Rose & Lisse (J. Ind. and Eng. Chemistry p. 284, 1917 ; p. 354, 1920).

Fischer & Schrader ont admis que la cellulose avait été dégradée avant le début de l'humification, de sorte qu'elle n'entre pas en ligne de compte comme élément constitutif des combustibles solides. Nous ne partageons pas entièrement cet avis, car nous avons déterminé dans les tourbes analysées jusqu'à 17 % de cellulose, de sorte qu'il serait plus exact de considérer la cellulose comme ayant joué un rôle secondaire dans la formation des tourbières.

La cellulose est un glucide ayant comme formule générale $(C^6H^{10}O^5)n$. La valeur attribuée à n varie. Nastjukoff (Berichte 33, 1900 ; 34, 1901) l'évalue à 39 - 40, Skraup & Geinsberger (Monatshefte f. Chem. 26, 1905), Bumcke & Wolfenstein à 6 (Berichte 32, 1889), Duclaux & Champetier (Grignard VIII, t. II, p. 861) à 50, etc. La détermination de n présente de grandes difficultés parce que les méthodes de détermination du poids moléculaire ne donnent pas de résultats corrects. Nous savons que la cellulose est une polyose c'est-à-dire composée de glucides simples après l'élimination de molécules d'eau et qu'elle ne contient ni groupe CH O ni groupe CO.

Il existe plusieurs sortes de celluloses. Nous distinguons des origines végétales, animales et bactériennes. Plusieurs auteurs comme Cross & Bevan, Wolfenstein, Koenig & Huhn, Tollens & Bumcke (Berichte 34, 1436, 1901 ; 34, 2416, 1901) ont essayé de classer les celluloses. Mais à l'époque où leurs travaux furent publiés, les observations manquaient ou étaient insuffisantes, de sorte qu'une classification était impossible. Ordinaire-

ment nous parlons de cellulose, de cellulose hydratée de composition élémentaire identique à la cellulose, d'hydrocellulose contenant une molécule d'eau chimiquement fixée, d'oxycellulose contenant plus d'oxygène.

Dans notre travail nous ne mentionnerons que l'action des réactifs utilisés sur la cellulose et les transformations chimiques observées au cours de l'élaboration des méthodes de séparation des constituants techniques.

DISSOLVANTS DE LA CELLULOSE

Autrefois on ne connaissait comme dissolvant de la cellulose que la liqueur de Schweizer et le chlorure de zinc. En suite en a essayé des solutions concentrées et ammoniacales de carbonate de cuivre, de chlorure cuivreux, d'oxychlorure de cuivre et d'oxyde de cuivre dans l'éthylène-diamine. Dans la partie analytique nous indiquerons la préparation de la solution de sel de cuivre qui nous a donné les meilleurs et surtout les plus fidèles résultats. Nous savons que la cellulose peut se dissoudre dans une série de solutions aqueuses de sels inorganiques, à condition de travailler avec des concentrations et à des températures déterminées. Tandis que dans une solution aqueuse de chlorure de zinc elle ne se dissout qu'après gonflement, elle passe en solution avec le chlorure de zinc acidulé par de l'acide chlorhydrique. Dans le premier cas ce n'est pas le chlorure de zinc qui a une action dissolvante, mais H Cl qui hydrolyse la cellulose. Les meilleurs solvants sont Li Cl, Li Br, Li I, Li NO^3, Na I, Sr I^2, Cu Br^2, Cu I^2, Ca $(CNS)^2$, Sr $(CNS)^2$, Ba $(CNS)^2$, Mn $(CNS)^2$, moins bons Na CNS, NH^4CNS, KCNS, Ba I^2, Cu Cl^2, Cu $(NO^3)^2$, NH^4 NO^3, Al Cl^3, Fe Cl^3, Co Cl^2, Co Br^2, Ni Cl^2, Mn Cl^2, Mn Br^2, Cu Cl^2, $Al^2(SO^4)^3$, etc.

Pour obtenir le gonflement de la cellulose avec ces substances, avant son passage en dissolution, il faut parfois chauffer ou travailler sous pression. Les solutions à 1 % de cellulose se présentent comme des masses gélatineuses. Weimarn (Kolloïdztchr. p. 41, 1912) mentionne aussi le chlorure de sodium à condition de travailler à température élevée et sous pression. Beaucoup d'auteurs sont d'avis que certains solvants donnent des solutions vraies. Il serait donc possible de précipiter la cellulose non modifiée. Un véritable solvant de la cellulose n'existe pas et la cellulose obtenue par préci-

pitation peut être de la cellulose hydratée, de l'hydrocellulose (surtout lorsqu'on opère en présence d'acide dilué) ou de l'oxycellulose (contact prolongé avec la solution de Schweizer).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Action de l'eau.

La cellulose est insoluble dans l'eau froide et chaude. Wisselnigh (Handbuch der Pflanzenanatomie) mentionne une faible solubilité, mais il ne peut s'agir que d'impuretés. Une ébullition prolongée n'est pas sans influence. On peut dire que l'eau provoque un gonflement de la cellulose. Selon Tauss (Dingler's Polyt. Journ. 273, 276, 1889 ; 276, 411, 1890 ; Ref. Zentralblatt 2, 1889) la cellulose à l'ébullition dans l'eau sous pression est en partie dissoute et en partie décomposée, à 5 atm. l'action est faible, à 10 atm. 13,48 % sont décomposées et à 20 atm elle perd sa structure et donne une gelée. Après dessiccation on obtient une substence pulvérulente, dont l'analyse élémentaire correspond à la formule C^{12} H^{22} O^{11}. Tauss était d'avis qu'il s'agissait d'hydrocellulose. Mais ces résultats sont contestés, car le produit obtenu était de la cellulose hydratée. Après Bergius, Fischer & Schrader ont étudié l'action de l'eau sous pression (Ges. Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle t. V, p. 344, 1922). Ces auteurs ont démontré que par traitement sous pression, une élévation de température correspond à une augmentation de corps solubles, principalement d'acides. Le gaz qui se forme, se compose principalement d'anhydride carbonique accompagné de petites quantités d'hydrogène. L'action de l'eau dans les opérations de séparation utilisées est donc sans influence sur la cellulose.

Action des solutions alcalines.

L'action des alcalis sur la cellulose dépend de la concentration et de la température. Comme la cellulose contient des groupes hydroxyles, elle peut donner des alcoolates, l'hydrogène se remplace par les alcalis. En faisant réagir de l'alcali concentré, il se produit un gonflement, l'alcoolate formé est hydrolysé par l'eau, on obtient une cellulose modifiée : la cellulose hydratée. La preuve d'une réaction chimique nous est fournie par la chaleur dégagée. Ce traitement a une grande influence sur les propriétés mécaniques et l'hygroscopicité de la cellulose et a été introduit dans l'industrie textile par Mercer.

Schwalbe & Robinoff (Ztschr. f. angew. Chem. 24, 1911) étaient d'avis que la réaction la plus forte était obtenue avec une soude à 4 % en travaillant à froid. Lorsqu'on chauffe à l'air une cellulose en présence d'alcali il se forme de l'oxycellulose. Tauss (J. Sté Chem. Ind. 8, 1899) mentionne que l'action de la pression favorise la solubilité de la cellulose. Avec une soude à 3 % sous une atmosphère, il se dissout 12,1 %, sous 5 atm. 15,4 %, sous 10 atm. 20,3 % ; avec une soude à 8 % sous 1 atm. 22 %, sous 5 atm. 58 %, sous 10 atm. 59 %. Hoppe-Seyler (Ztschr. f. phys. Chem. 13, 1899) ont analysé les produits de dégradation provenant du traitement alcalin sous pression. Ils ont identifié la présence des acides oxalique, formique, acétique, protocatéchique, de pyrocatéchine, méthane, hydrogène et de matières humiques. Nous sommes d'avis que la formation d'acide protocatéchique et de pyrocatéchine est due à la présence de lignine dans les matières soumises aux essais. Fischer & Schrader (Ges. Abhandlg. z. Kennt. d. Kohle, T. 5, p. 344, 1922) ont répété les essais par fusion à la potasse et ont obtenu les acides formique, acétique et oxalique. L'hydrogène qui se dégage pendant la réaction peut être attribué à la décomposition du formiate de potasse. L'hydroxyde de calcium n'agit pas de la même façon que les alcalis. Il n'attaque pas la cellulose, mais l'oxycellulose, de sorte que nous possédons une méthode analytique pour la séparation de l'oxycellulose de la cellulose. (Schwalbe, J. f. prakt. Chem. p. 19, 1920).

Action des acides.

Nous ne nous occuperons pas des éthers sels qui peuvent se former par l'action des acides sur la cellulose, mais nous exposerons seulement la dégradation hydrolytique par les acides. L'hydrolyse consiste essentiellement à introduire dans la molécule du polyoside que constitue la cellulose, une molécule d'eau pour la faire rétrograder au stade des oses. La dégradation se fait en présence d'un acide, dilué ou concentré.

Les procédés d'hydrolyse qui ont été étudiés sur le bois depuis Braconnot en 1819 (Ann. Chim. 12, 172) sont nombreux, mais l'industrie d'hydrolyse de la tourbe n'existe pas, car une sélection des qualités riches en cellulose n'a jamais été faite. La transformation de la cellulose s'opère selon le schéma suivant :

$$(C^6\ H^{10}\ O^5)n + n\ H^2\ O = n\ C^6\ H^{12}\ O^6$$

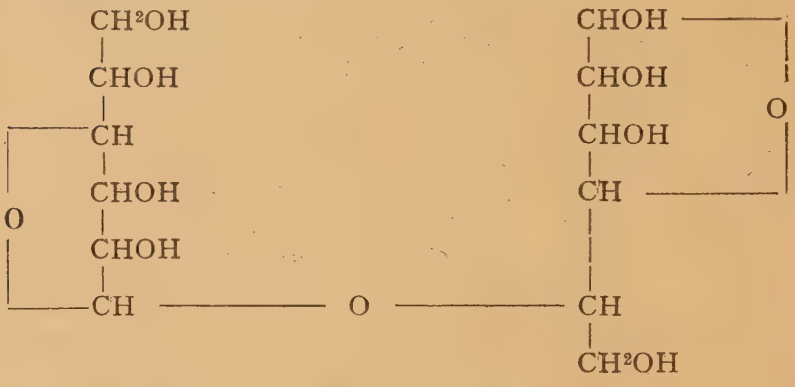
On peut dire que les procédés industriels aux acides concentrés ont été dérivés des méthodes analytiques, p. ex. de celles de Willstaetter & Zechmeister (Ber. 46, 4201, 1913). L'utilisation de l'acide chlorhydrique date des travaux de Bechamp (C.R. 42, 1210, 1856), celle de l'acide sulfurique de Braconnot. Les procédés ayant actuellement une importance industrielle et utilisant les acides concentrés sont ceux de Brus, Faucounau à l'acide sulfurique, de Bergius à l'acide chlorhydrique ; ceux employant les acides dilués : méthodes de Prodor, Rheinau, Schoeller, Fouque, Boinot, Junien. A côté de ces procédés d'hydrolyse nous mentionnerons ceux de Guinot (Chim. Ind. p. 283, 53 T. 1941) à l'acide formique et de Ant-Wuorrinen & Classen (Chem. Techn. 15, 253, 1942) à l'acide sulfureux.

Le résultat de l'action des acides sur la cellulose est l'hydrocellulose. A l'état pur elle se présente comme une poudre amorphe et représente toujours le premier terme de la dégradation en sucre. En utilisant pour sa préparation le même mode opératoire, il n'est pas toujours possible d'obtenir des produits identiques. Encore aujourd'hui on utilise le procédé de Girard, décrit en 1881, qui consiste à faire réagir de l'acide à 45° Bé densité 1,453, à la température ambiante. Après 12 h., la transformation en hydrocellulose est complète. Mais les acides bien plus faibles p. ex. 3 % sont capables d'opérer cette transformation. A chaud, les acides même dilués, donnent non seulement de l'hydrocellulose, mais d'autres produits de dégradation. Les sels acides et quelques acides organiques comme les acides formique, acétique, oxalique sont aussi capables de fournir de l'hydrocellulose. Comme la cellulose hydratée, elle ne représente pas un corps uniforme. Il est donc incompréhensible qu'on ait essayé d'en établir des formules, même empiriques.

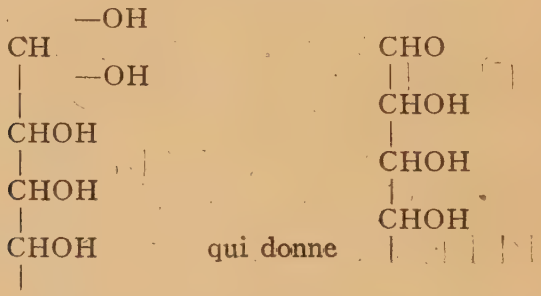
Lorsque l'action des acides se prolonge, nous obtenons la cellodextrine. Ce corps n'est pas chimiquement défini. Il se présente sous forme de poudre amorphe se dissolvant dans l'eau, mais insoluble dans les solvants habituels. Il est considéré comme produit intermédiaire de la transformation de la cellulose en cellobiose.

Le cellobiose est un corps cristallisé auquel on attribue la formule C^{12} H^{22} O^{11}. Il a le même poids moléculaire que le saccharose et le maltose. Il possède un groupe C H O et donne des réactions caractéristiques de ce

groupe. Le brome le transforme en acide monobasique : l'acide cellobionique et l'acide nitrique en acide bibasique : l'acide saccharique. Par hydrolyse l'acide cellobionique donne l'acide gluconique et le glucose. Heusser Cel. Chem. 142, 1921) attribue la formule suivante au cellobiose :



Dans cette formule le groupe aldéhyde manque ; mais si dans la partie droite de la formule il y a addition de H^2O nous obtenons un produit intermédiaire :



Le cellobiose est un isomère du maltose, mais en diffère parce qu'il est non fermentescible. Le cellobiose donne du glucose avec un rendement de 95 à 96 %.

Dans l'étude de nos réactions il s'agissait aussi de constater si les acides humiques de la tourbe pouvaient avoir une action hydrolysante sur la cellulose. Dans une série d'expériences nous avons pu déterminer qu'il existe une température optima de traitement comprise entre 165 et 167°, que l'hydrolyse à cette température par les acides humiques est possible.

Action des oxydants.

Par les oxydants la cellulose est transformée, selon la concentration et la durée de l'action, en partie ou totalement, en oxycellulose, corps intermédiaire, qui ensuite donne de l'acide oxalique et comme termes ultimes de l'acide carbonique et de l'eau. Il est difficile de lui attribuer une formule, car les oxydations successives peuvent donner des corps différents. Un autre facteur de grande importance est la nature de l'oxydant. Il faut tenir compte des réactions secondaires que peuvent donner les réactifs. Les oxydations avec l'oxygène et l'acide nitrique donneront des produits différents, car avec l'acide nitrique nous pouvons avoir aussi de l'hydrolyse ou de l'étherification. En général on considère comme oxycellulose le produit obtenu avec un réactif donnant seulement une oxydation. Fischer & Schrader ont soumis la cellulose en présence de carbonate de soude 2,5 normal à une température de 200° à l'action de l'air comprimé (Brennst. Chem. 2,37, 1921 ; 3,65, 1922) et ils ont obtenu de l'acide oxalique et des acides gras inférieurs. 42 % de la matière ont été transformés. Le peroxyde d'hydrogène agit déjà en concentration de 3 %. En utilisant des concentrations plus élevées l'oxydation est plus rapide. Bumcke & Wolffenstein (Ber. 32, 2493, 1890) considèrent l'action du peroxyde à la concentration de 28 à 50 % non pas comme une oxydation, mais comme une hydrolyse donnant du sucre. Ils nommèrent hydralcellulose le produit de réaction, mais ce n'est rien d'autre qu'une oxycellulose.

Le chlore et le brome ne comptent pas parmi les oxydants vrais. Par un traitement doux, la cellulose n'est pas attaquée, mais ses impuretés, comme la lignine, sont transformées en dérivés halogénés solubles. Lorsque l'action se prolonge et surtout à la lumière, la cellulose est hydrolysée. L'hypochlorite de soude dilué a peu d'action ; par contre en solution concentrée il y a transformation en oxycellulose.

Des oxydants très faibles sont les perborates. Le permanganate de potasse en milieu alcalin ou neutre a servi à la préparation de l'oxycellulose. Le persulfate d'ammonium agit de la même façon que le peroxyde d'hydrogène concentré. L'action la plus forte est observée avec l'acide perchlorique concentré qui donne une combustion explosive. L'oxydation de la cellulose peut aussi avoir lieu lorsqu'on la chauffe avec le réactif de Schweizer. Il y

a d'abord dissolution, ensuite oxydation par le chauffage. Lorsque la solution est exposée à la lumière, on peut aussi observer, même à froid, une oxydation.

LES PENTOSANES

Les pentosanes sont des glucides avec la formule générale $(C^5 H^8 O^4)n$. On admet qu'ils se sont formés à partir de polyosides par élimination d'eau :

$$5\,(C^6 H^{10} O^5)\,n - H^2O = 6\,(C^5 H^8 O^4)\,n.$$

On les rencontre toujours en présence de cellulose. Stocklasa (Ztschr. f. Zuckerind. in Böhmen 23, 1898-99) et Goetze & Pfeiffer (Landw. Versuchst. 47, 1896) pensent que ces deux corps se forment presque simultanément. A côté des pentosanes il peut exister des homologues comme les méthylpentosanes.

Les pentosanes se dissolvent dans l'alcool dilué. Dans l'eau, la dissolution se fait lentement. En concentrant l'extrait acqueux, on obtient une masse visqueuse. En chauffant les pentosanes avec de l'acide sulfurique et chlorhydrique nous obtenons du furfurol ou aussi du méthylfurfurol. Avec les acides dilués on a des pentoses comme l'arabinose et le xylose.

$$(C^5 H^8 O^4)\,n + n\,H^2O = n\,C^5 H^{10} O^5$$

A ces sucres on attribue la formule générale $C^5 H^{10} O^5$ et la structure

$$CH^2 - CHOH - CHOH - CHOH - CHOH$$
$$|_____ O _____|$$

Les méthylpentosanes $C^6 H^{12} O^5$ donnent les méthylpentoses comme le rhamose, le rhodeose

$$CH^3 - CHOH - CHOH - CHOH - CHOH - CHO$$

Les pentoses et méthylpentoses ont les propriétés des aldoses. Ils ne sont pas fermentescibles, mais ils sont attaqués par les bactéries (fermentation butyrique, lactique, etc.).

Dans les alcalis dilués les pentosanes sont partiellement solubles. Par fusion alcaline on obtient les mêmes produits qu'avec la cellulose, c'est-à-dire l'acide oxalique et les acides gras inférieurs.

Dans les tourbes la teneur en pentosanes diminue avec la profondeur. Dans les couches supérieures Feilitzen

(Ber. 30, 257, 2576, 1897) indique comme limites 6,26 à 12,75 %. Tollens & Krueger (Hoering, Moornutz. u. Torfverwertg. 1915) ont déterminé dans une tourbe à carex à la surface 10%, à 7,5 m. 5 % de pentosanes. Pendant l'humification ces corps disparaissent lentement.

MÉTHODES D'ANALYSE QUANTITATIVE

La détermination de la cellulose consiste à séparer les substances qui l'accompagnent, surtout la lignine. Pour pouvoir éliminer la lignine, il faut utiliser les procédés énergiques, de sorte que les résultats obtenus représentent une première approximation et non un dosage quantitatif au vrai sens du mot. Pour contrôler la pureté de la cellulose obtenue, on la dissout dans un solvant approprié.

Parmi les méthodes qui nous ont permis de séparer la cellulose nous citerons d'abord la méthode de Gross & Bevan. Elle consiste à faire réagir un courant de chlore humide qui transforme la lignine en dérivés solubles. La méthode originale est d'application difficile et longue, aussi la précision laisse à désirer. Le traitement alcalin prescrit par l'auteur avant la chloruration n'est pas sans influence sur la cellulose, nous savons qu'en présence d'air et en milieu alcalin elle subit une oxydation. A la fin de l'opération, les auteurs prescrivent un traitement à l'hypochlorite de soude à 0'1 % ou au permanganate de potasse à 0,1 %. Nous savons que ce dernier corps transforme la cellulose en oxy-cellulose. Pour notre travail nous avons utilisé une méthode au chlore simplifiée que nous décrirons en détail dans un prochain chapitre. Klason (Ztschr. Chem. Abhandlg. 1, 105, 1921) avait proposé de séparer la cellulose avec le bisulfite de soude en chauffant dans un tube scellé (3 opérations successives ; durée 6 à 8 jours), mais cette méthode est longue et on éprouve quelques difficultés pour la fermeture du tube scellé. On peut remplacer les tubes par des petits flacons à pression avec joint en caoutchouc. Koenig (Unters. landw. u. gewerbl. wichtiger Stoffe p. 292, 1911) décrit une méthode qui consiste à isoler la cellulose par action d'un mélange de glycérine et d'acide sulfurique. L'action de ces réactifs est tellement forte qu'une partie de la cellulose est transformée en hydrocellulose et sucres. La méthode de Schmidt (Ber. 54, 1866, 3241, 1921 ; 56, 23, 1438, 1923 ; 57, 1834, 1924) au bioxyde de chlore donne des résultats compa-

rables à la méthode au chlore. Hoepner (Kolloidztschr. 94, 98, 1941) recommande le bioxyde de chlore en présence de pyridine ou mieux encore le mélange chlore, bioxyde de chlore, pyridine et mono-éthylamine alcoolique. L'inconvénient des méthodes au bioxyde de chlore est le risque d'explosions. Il devient aussi nécessaire de déterminer exactement la concentration en bioxyde de chlore qui doit être voisine de 1,5 %. Un pourcentage plus élevé est la cause d'une dégradation de la cellulose. Pour éliminer la lignine nous indiquerons encore d'autres méthodes dans le chapitre III.

Pour dissoudre la cellulose on emploie le réactif de Schweizer. Pour sa préparation il existe différentes méthodes, celles de Neubauer (Ztschr. f. analyt. Chem. 14, 1875), Muller, Maumené (C. R. 95, 1882), de Ost (Ztschr. f. angew. Chem. 24, 1911 ; 19, 1916). Après la préparation du réactif sa teneur en cuivre et son pouvoir dissolvant doivent être contrôlés. On admet qu'avec un réactif contenant 13 à 14 gr. de cuivre et environ 200 gr. d'ammoniac par litre, on peut dissoudre jusqu'à 2 gr. de cellulose par 100 cm^3. Pour éviter les contrôles, nous avons utilisé un dissolvant à base de sels de cuivre et contenant une addition de soude qui facilite la dissolution de la cellulose. Nous décrirons ultérieurement la composition de ces réactifs.

Dans les dissolutions la cellulose peut être précipitée par le chlorure d'ammonium, l'acide sulfurique, la potasse, le chlorure de sodium, en général par les solutions concentrées des sels d'alcali et l'alcool.

Malgré les lavages répétés de la cellulose, il est difficile de l'obtenir libre de cendres. Il faut donc, après avoir pesé, faire une incinération pour connaître la teneur en matière minérale ou de préférence transformer la cellulose en glucose, p. ex. en traitant à température ambiante par de l'acide sulfurique de concentration déterminée. Le glucose formé peut être dosé :

1.) Par oxydation avec les liqueurs cuivriques en milieu alcalin : liqueurs de Fehling, Allihn, Loewe, Schmiedeberg (Chem. Ztg. 9, 1432, 1885), Lupp (Ztschr. f. ges. Brauereiw. 21, 342, 1898), Carrez (Chim. Analyt. 14, 332, 1909), Soldaïni (Gazz. Chim. Ital. 6, 322, 1876), Ost (Ztschr. f. analyt. Chem. 29, 637, 1890).

L'oxyde cuivreux obtenu par ébullition est déterminé par des méthodes directes ou indirectes. Les méthodes directes utilisent les pesées de Cu ^2O ou du Cu obtenu

par réduction ou du Cu O obtenu par oxydation. L'inconvénient de ces méthodes est la durée des lavages pour éliminer toute trace d'alcali. Les méthodes indirectes sont principalement des dosages volumétriques comme celle de Bertrand qui consiste à traiter l'oxyde cuivreux par du sulfate ferrique. Il se forme du sulfate cuivrique et une quantité équivalente de sulfate ferreux qui est déterminée par le permanganate de potassium. Une autre méthode volumétrique rapide est celle de Lenk-Brach (Ztschr. f. Biochem. 23, 47, 1909 ; 38, 468, 1912). Le principe de cette méthode est de laisser s'écouler dans une solution chaude de cuivre ammoniacal une solution de glucose ayant une concentration de 1 à 2 % jusqu'à décoloration du liquide bleu. Il faut remarquer que lorsqu'on chauffe la solution de cuivre on doit éviter toute perte d'ammoniac qui pourrait fausser le résultat.

2.) L'oxydation par les liqueurs mercuriques. Nous citerons la méthode Glassmann (Ber. 503, 1906). Le glucose réagit avec le cyanure mercurique de la façon suivante :

$$CH^2\,OH.\,(CHOH)^4.\,CHO + 3\,Hg(CN)^2 + 6\,KOH = COOH.\,(CHOH)^4.\,COOH + 3\,Hg + 4\,H^2O + 6\,KCN$$

Le mercure formé est dissous dans de l'acide nitrique et déterminé volumétriquement par le sulfocyanure d'ammonium. Pour l'application de cette méthode nous devons faire quelques remarques. Lorsqu'on sépare le mercure par filtration, il arrive qu'il passe au travers du filtre. Pour obvier à cet inconvénient, on utilise pour la filtration un creuset en verre fritté garni d'un lit de kieselguhr.

3.) L'oxydation par l'iode qui transforme le glucose en acide gluconique.

Cette méthode sera décrite dans un chapitre ultérieur.

Pour déterminer les pentosanes, on fait une distillation en présence d'un acide, de préférence de l'acide chlorhydrique à 12-13 % et identifie le furfurol formé en ajoutant de la phloroglucine. Le furfurol-phloroglucide est séparé par filtration et sert à calculer les pentosanes. Le précipité obtenu contient aussi le méthylfurfurol-phloroglucide. Pour le séparer du furfurol-phloroglucide on fait une extraction à l'alcool. Mais cette détermination peut être entachée d'erreurs, car la cellulose, les hexoses, l'amidon donnent avec l'acide chlorhydrique de concen-

tration indiquée de l'oxy-méthyl-furfurol qui fournit également avec la phloroglucine des complexes solubles dans l'alcool. Une méthode de séparation précise du méthyl-furfurol-phloroglucide et oxy-méthyl-furfurol-phloroglucide n'a pas été déterminée. Le furfurol-phloroglucide peut aussi contenir du furfurol provenant des pectines. Les corrections à apporter au résultat seront mentionnées ultérieurement.

Nous mentionnerons encore les méthodes suivantes pour le dosage du furfurol :

Méthode de Tollens (Ztschrift f. Landw. 44, 1896 ; Ztschr. f. phys. Chem. 36, 1902). Le furfurol est précipité avec de l'ammoniac sous forme hydramide.

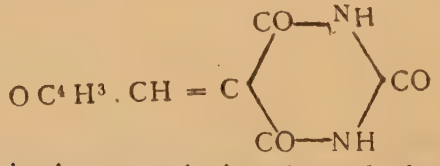
$$(C^5H^4O)^3.N^2 \text{ ou}$$

$$[OC^4H^3 . CH (N = CH . C^4H^3O)^2]$$

Méthode de Chalmot & Tollens (Landw. Versuchsst. 39, 1891). Le furfurol réagit avec la phényl-hydrazine pour donner un hydrazone insoluble dans une solution de chlorure de sodium.

$$O\,C^4H^3 . CH = N . NH . C^6H^5$$

Méthode de Jaeger & Unger (Ber. 35, 1902). Ces auteurs condensent le furfurol avec l'acide barbiturique et obtiennent :



L'acide barbiturique ne réagit qu'avec le furfurol et non pas avec le méthyl-furfurol.

Méthode Hotter (Chem. Ztg. 17, 1893). Le distillat chlorhydrique contenant le furfurol est chauffé avec du pyrogallol en tube scellé à 100-110° ; il se forme un produit de condensation :

$$C^5H^4O^2 + C^6H^6O^3 \longrightarrow C^{11}H^{10}O^5$$

$$2\,C^{11}H^{10}O^5 \longrightarrow C^{22}H^{18}O^9 + H^2O$$

Méthode de Flohil (Chem. Week bl. 1910). On détermine pondéralement la quantité de cuivre réduit dans une solution de Fehling.

Méthodes titrimétriques. Guenther & Tollens déterminent volumétriquement le furfurol avec une solution de

phényl-hydrazine en employant le sulfate d'aniline comme indicateur (Ber. 23, 1890). Jolles (Ztschr. f. analyt. Chem. 45, 1906) ajoute au distillat un excès d'une solution de bisulfite et titre en retour avec une solution d'iode.

Nous exposerons dans un chapitre ultérieur les détails du mode opératoire utilisé.

Les méthodes pour la détermination de la cellulose peuvent être classées en deux groupes :

1er groupe : Les méthodes solubilisant la cellulose ;

2e groupe : Les méthodes laissant la cellulose comme résidu après la solubilisation des autres constituants.

En dehors des remarques que nous avons faites lorsque nous décrivions les méthodes, nous ajouterons quelques critiques supplémentaires à la suite d'expériences de laboratoire. Le contrôle des méthodes a été exécuté sur le mélange lignine, cellulose, cendres insolubles.

Le mode opératoire classique consiste dans le traitement par l'acide sulfurique à 70 % à température ambiante pendant 48 heures. Après dilution (1 : 10) et ébullition le résidu est séparé par filtration. Dans le filtrat, le glucose formé est déterminé. Cette méthode a été abandonnée, car elle donne les résultats les plus faibles pour la cellulose. Le dosage du glucose par les méthodes pondérales utilisant les liqueurs alcalines de sels cuivriques peut donner des divergences selon le mode de préparation des réactifs. Le dosage volumétrique selon Bertrand ou selon la méthode d'oxydation par l'iode est d'un emploi plus facile.

Parmi les méthodes du 2e groupe nous avons essayé la glycérine contenant 2 % d'acide sulfurique. Par ce mode opératoire on obtient une cellulose dégradée contenant de l'hydrocellulose. Celle-ci peut être décelée par son pouvoir réducteur et sa faible coloration par des colorants basiques. La présence d'hydrocellulose se transformant facilement en glucose explique les résultats faibles obtenus.

Pour éviter les pertes par dégradation de la cellulose, nous avons d'abord éliminé la lignine par chloruration. Comme nous l'avons mentionné, la cellulose n'est pas attaquée par un traitement ménagé et peut être extraite du résidu par la liqueur de Schweizer. La préparation des réactifs a été modifiée comme nous l'expliquerons dans le chapitre VI.

La méthode classique pour le dosage des pentosanes repose sur leur transformation en furfurol. Pour la séparation on a recours à la phloroglucine qui donne un produit de condensation avec le furfurol. Celui-ci se présente sous forme d'une masse noirâtre résineuse ayant une certaine solubilité, de sorte qu'il faut établir des corrections empiriques. Le mode opératoire préconisant l'acide barbiturique en dissolution dans de l'acide chlorhydrique à 12 %, présente les mêmes inconvénients.

En déterminant le furfurol avec le bisulfite de sodium ou potassium, on peut obtenir de bons résultats en travaillant en milieu aqueux avec des solutions contenant 10-12 gr. de bisulfite par litre. De cette façon on évite l'action perturbatrice provoquée par des quantités d'acide iodhydrique dégagé pendant le titrage iodométrique. La concentration en furfurol ne doit pas dépasser 0,5 %.

La méthode à la phényl-hydrazine est utilisée dans nos laboratoires sous une autre forme. L'excès de ce réactif est séparé des phényl-hydrazones et ensuite oxydé. L'azote dégagé est recueilli et sert au calcul de la phényl-hydrazine non consommée.

La réduction de la solution de Fehling par le furfurol et la pesée de l'oxyde de cuivre, du cuivre ou de l'oxyde cuivreux est peu pratique. Pour comparer les résultats, il faut que les réactifs soient soigneusement préparés, les temps d'ébullition identiques, les lavages suffisants. Le dosage du cuivre est plus exact par le mode opératoire de Bertrand, les procéédés colorimétrique et iodométrique.

Une méthode simple et fidèle au chlorhydrate d'hydroxylamine est mentionnée dans un chapitre ultérieur.

Les essais de contrôle ont été exécutés avec des solutions aqueuses de furfurol.

LES UTILISATIONS DE LA CELLULOSE ET DES PENTOSANES

Les tourbes riches en cellulose peuvent être une matière première pour l'industrie de l'hydrolyse. Par hydrolyse, les matières cellulosiques sont transformées en extrait organique (sucres) et en produits secondaires comme l'alcool méthylique, l'acétone, le furfurol, les acides formique et acétique ; le résidu est constitué par la lignine. Les sucres résultant de cette opération peuvent être soumis aux fermentations suivantes :

la fermentation alcoolique, qui donne de l'alcool éthylique ;

la fermentation acétono-butylique qui donne de l'acétone, de l'alcool isopropylique et butylique ;

la fermentation aliphatique qui donne :

a) des acides aliphatiques sous forme de leurs sels de calcium : organates de calcium ;

b) de l'hydrogène, de l'ammoniac et du gaz carbonique.

Avec ces produits on peut préparer des carburants, des solvants, des engrais, des produits chimiques.

La fermentation alcoolique est due à l'intervention de levures, mais il existe d'autres corps capables d'opérer une transformation. Ce sont les bactéries. Les travaux de Lefranc nous ont fait connaître l'utilisation des bactéries. La fermentation bactérienne a été appelée aliphatique, parce qu'elle produit les acides de la série grasse, principalement l'acide butyrique. La fermentation aliphatique diffère de la fermention alcoolique par le fait qu'elle transforme non seulement les sucres en C^6, mais tous les sucres, les diholosides, comme le saccharose, le maltose, etc., les pentoses comme le xylose, l'arabinose, etc., en outre les polyosides comme l'amidon, les dextrines, les celluloses dégradées. Elle s'opère en deux phases :

a) phase de la fermentation en aérobiose ;

b) phase de la fermentation en anaérobiose.

Pour ces deux phases on peut donner les schémas suivants :

1) $C^6H^{12}O^6 + O^2 = 2\ CH^3COOH + 2\,CO^2 + 2\,H^2$

2) $2\,C^6H^{12}O^6 + Ca\,CO^3 = Ca\quad (OOC.\,C^3H^7)^2 + 5\,CO^2 + 4\,H^2 + H^2O$

En ce qui concerne les rendements, nous partirons de l'équation de Pasteur :

$$C^6H^{12}O^6 = C^3H^7COOH + 2\,CO^2 + 2H^2$$

100 parties de glucose donnent 48,88 parties d'acide butyrique. Le rendement en hydrogène est de l'ordre de 200-300 m^3 par tonne de sucre, celui d'acide carbonique de 300-350 m^3.

Les sels de calcium des acides gras (acides acétique, propionique, butyrique, isobutyrique, valérianique, etc.) servent à la préparation de cétones, soit par distillation sèche, soit par catalyse à partir des acides. La pyrogé-

nation selon la formule $(R.COO)^2 Ca = R CO R + Ca CO^3$ donne les rendements suivants :

	pour 100 kg. de sel anhydre
pour l'acétate.	36 kg.
« le propionate.	46 kg.
« le butyrate.	53 kg.
« le valérianate.	59 kg.

ce qui correspond à 94 % du rendement théorique.

En libérant les acides avec de l'acide sulfurique et en faisant passer leur vapeur sur des catalyseurs comme la thorine, ou la dolomie ou le mélange oxyde de magnésium, oxyde de calcium, il se produit la réaction

$$2 R COO H = R CO R + H^2O + CO^2$$

Les cétones obtenues représentent une matière importante non seulement comme combustibles pour moteurs mais aussi comme solvants de la nitrocellulose, du celluloïde, de l'acétocellulose, des gommes et résines, des graisses et huiles, de colorants d'aniline, de la gutta.

L'acide butyrique a reçu des applications dans la tannerie : pour le déchaulage et le chamoisage. Les éthers-sels de l'acide butyrique comme les butyrates de méthyle, éthyle, amyle peuvent servir à la fabrication d'essence de fruits utilisée en parfumerie et en confiserie. L'anhydride butyrique peut servir à la préparation de butyrocellulose.

La fermentation acétono-butylique ressemble à la fermentation aliphatique. Dans cette dernière la réaction du milieu est neutre, on s'oppose à l'acidification du milieu par addition de carbonate de calcium. Si au contraire on ne neutralise pas les acides, on constate d'abord une acidification qui s'atténue en suite et on oriente l'opération vers la fermentation acétono-butylique.

La cellulose et les pentosanes des tourbes peuvent aussi être valorisées par les fermentations méthanique (digestion) et hydro-butylique.

La décomposition de la cellulose par fermentation est connue depuis longtemps. Nous avons mentionné dans le chapitre II, p. 9, quelques travaux à ce sujet comme ceux de Van Tieghem qui attribuait la fermentation à l'amylobacter, de White et Thiessen qui avaient décelé à une profondeur de 9 m. des bacilles anaérobies. Cette dernière constatation rend, même en profondeur, la décomposition de la cellulose probable. Nous savons au-

jourd'hui que la digestion se fait par fermentation anaérobie à une température et à un pH déterminés avec production de méthane et de gaz carbonique et cela aux dépens de la cellulose et des pentosanes. Les microorganismes nécessaires se trouvent dans les déjections solides des animaux, les fumiers, le purin, les boues des marais.

Dans nos essais, la tourbe a été noyée dans du purin, la fermentation s'établit et on recueille un gaz riche en méthane. Le schéma de la transformation méthanique de la cellulose

$$n\,C^6H^{10}O^5 + n\,H^2O = 3\,n\,CO^2 + 3\,n\,CH^4$$

1 kg de cellulose donne comme rendement théorique :

414 litres ou 0,296 kg. de méthane pur

ou 625 litres d'un gaz se composant de 35 % de CO^2 et 65 % de méthane.

La formule théorique fait ressortir l'égalité de volume d'anhydride carbonique et de méthane. En pratique le gaz contient 30 à 40 % d'anhydride carbonique. Une partie de CO^2 est retenue en dissolution dans le milieu de fermentation.

La dégradation de la cellulose peut aussi être provoquée par deux ferments : la cellobiase (ferment hydrolysant), la cellulase (ferment proprement dit). La cellobiose formée par la cellobiase est transformée en glucose par la cellulase. Le rendement en glucose peut atteindre 90 %. La fermentation dépend de la température, de la nature du milieu. Lorsque la température est supérieure à 70° ou inférieure à 20°, la fermentation cesse et seulement les ferments hydrolytiques agissent. On peut donc par un chauffage à 70° éliminer la cellulase à moins que l'on préfère ajouter un antiseptique. L'hydrolyse a lieu en milieu faiblement acide pour la tourbe. La cellulose dégradée en glucose peut subir les fermentations que nous avons mentionnées plus haut. Ces opérations pourront nous permettre de valoriser la cellulose des tourbes jeunes. La production de CH^4 biologique ne consomme ni kwh ni kg de combustible. Elle donne comme sous-produit une tourbe qui pourrait se déshydrater facilement (déshydratation biologique).

Comme produit secondaire de l'hydrolyse on peut avoir du furfurol qui peut trouver un grand nombre d'utilisation : il sert au raffinage des essences et des

huiles minérales, comme solvant de la nitro-cellulose; à la préparation de colorants après sulfuration, à la fabrication de résine synthétique et vernis, d'alcool furfurylique, d'acide pyromucique, de thio-furfurol (insecticide puissant), de tannin synthétique.

CHAPITRE II

LES SUCRES ET MATIÈRES PECTIQUES

Parmi les constituants d'importance secondaire nous mentionnerons les sucres et les matières pectiques.

Les sucres rencontrés dans les tourbes peuvent être considérés comme produits de dégradation de la cellulose et des pentosanes. Ces constituants sont éliminés dans les lavages et ne présentent aucune importance pour le classement des tourbes.

Les matières pectiques ou pectines se rencontrent dans les tissus des végétaux. Dans les pecto-celluloses elles sont mélangées ou fixées chimiquement à la cellulose. Les pectines sont des colloïdes, ayant en général une réaction faiblement acide. Dans les fruits verts ces corps se trouvent sous forme de pectose qui pendant la maturation passe sous l'influence d'une enzyme, la pectase, en pectine soluble dans l'eau. Selon Tschirsch (Ber. 17, 237, 1907), il existe aussi une proto-pectine insoluble dans l'eau. Les matières pectiques sont insolubles dans la liqueur de Schweizer ; elles sont précipitées par les sels métalliques, les sels de calcium et les sels neutres comme les sulfates de magnésium et d'ammonium. Mais pour ces derniers la présence d'alcool est nécessaire. Par ébullition avec de l'eau il y a hydrolyse et on obtient l'hydratopectine qui peut être précipitée par l'acétate de plomb ou le chlorure de calcium en solution ammoniacale. Avec les alcalis et les acides dilués à chaud il y a hydrolyse. Il se forme d'abord la méta- et para-pectine qui passe en acide para- et méta-pectique. Les termes finaux de l'hydrolyse sont les pentoses et les hexoses.

L'analyse élémentaire des pectines diffère de celles des hydrates de carbone par le fait que le rapport des poids de l'hydrogène et de l'oxygène n'est pas 1 : 8, mais qu'il peut atteindre 1 : 12. La transformation par hydrolyse en acide pectique rend probable la présence d'un groupe carboxyle éthérifié. Comme produit d'hydrolyse on a identifié le galactose et l'arabinose ainsi qu'un acide qui selon Ehrlich (Die Zuckerind. 36, 1924) est un acide polygalacturonique se transformant en acide galacturonique par addition d'acide sulfurique dilué.

L'hydratopectine est un mélange se composant surtout de galactane, arabane et en grande partie de sels de calcium et de magnésium de l'acide pectique ; à partir des sels on peut préparer l'acide pectique qui par hydrolyse totale donne

$$C^{41}H^{60}O^{36} + 9\,H^2O = 4\,C^6H^{10}O^7$$

acide galacturonique

$$+ 2\,CH^3OH + 2CH^3.COOH$$

$$+ C^5H^{10}O^5 + C^6H^{12}O^6$$

arabinose galactose

Les matières pectiques peuvent être dégradées par des ferments. La teneur en pectine des plantes diminue avec l'âge. Ehrlich (Zellst. u. Pap. 10, 21, 1930) est d'avis que par des processus chimiques et enzymatiques les matières pectiques se transforment en lignine. De cette façon on peut expliquer la très faible teneur des bois. La théorie de transformation d'Ehrlich pourrait être appuyée par le fait que la lignine contient des groupes méthoxyle et acétyle exactement comme les pectines.

En chauffant les pectines avec un excès de soude à 10 %, on obtient de l'alcool méthylique et le sel de sodium de l'acide polygalacturonique. Fellenberg (Mittl. f. Lebensmittelunter. u. Hygiene a. d. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsa. 7, 59, 1917) utilise la libération d'alcool méthylique pour le dosage des matières pectiques. Avec l'eau de brome ou l'acide chlorhydrique et le brome ou l'acide nitrique, l'acide galacturonique se transforme en acide mucique. Contrairement à la lignine les pectines n'additionnent pas de chlore. L'acide pectique peut être considéré comme acide diméthoxydiacétylarabinogalactotétragalacturonique. L'acide tétragalacturonique est aussi

obtenu en faisant réagir à 100° de l'acide chlorhydrique de 2-5 %. En chauffant pendant 8 heures l'acide avec HCl à 12 % on obtient une transformation quantitative en furfurol d'après la formule

$$C^{20}H^{28}O^{16}(COOH)^4 = 4\,C^5H^4O^2 + 4\,CO^2 + 8\,H^2O$$
(furfurol)

Une séparation de furfurol provenant de la transformation des matières pectiques et des pentosanes, est possible en déterminant la quantité de CO^2 formée pendant le traitement avec de l'acide chlorhydrique à 12 %.

Chapitre III

LA LIGNINE

La lignine (vasculose, lignole, lignone, sclérogène) est constituée par un groupe de substances d'incrustation conférant la rigidité à la membrane cellulaire des végétaux. Elle représente une partie importante de la tourbe. Autrefois on ne lui attribuait que peu d'importance, car on considérait la cellulose comme la matière mère des combustibles minéraux solides. Dans la fabrication du papier on appelait constituants non cellulosiques les substances entrant en solution, mais nous savons aujourd'hui que le principal constituant en est la lignine. D'après un nombre d'expérimentateurs p. ex. selon Schwalbe (Chem. der Cellulose 444, 1911) elle n'est pas un composé chimique défini. Certains sont d'avis que la lignine est fixée chimiquement à la cellulose. Lange (Ztschr. f. physiol. Chem. 13, 84, 1889) partage cet avis. Ils basent leur hypothèse sur le fait que le bois est insoluble dans le réactif de Schweizer. Mais on peut objecter que la cellulose peut être enveloppée de lignine empêchant toute attaque. Payen (C.R. 7, 1052, 1125, 1838 ; 8, 169, 9, 149, 1839) était déjà d'avis que la lignine se trouve dans le bois associée mécaniquement à la cellulose (théorie de l'incrustation). Frémy est d'avis contraire (C. R. 48, 667, 772, 862, 1859 ; 94, 108, 1882 ; 66, 456, 1866). Wiliscenus (Ztschr. f. Chem. & Ind. d. Kolloïde 6, 1, 2, 1910) croit que la lignine est adsorbée par la cellulose, Heuser (Ber. 4, 101, 1923) suppose que les pentosanes entrent dans la constitution de la lignine.

SOLVANTS DE LA LIGNINE

Un solvant ne provoquant pas une réaction chimique n'existe pas. L'industrie de la cellulose utilise surtout l'acide sulfureux, les bisulfites et la soude pour la séparation de la lignine. Toute une série de solvants organiques a été proposée. Nous citerons le dioxane en présence d'alcool, d'acétone, de benzène et d'un catalyseur qui peut être de l'acide chlorhydrique ou acétique, du chlorure ferrique. D'autres solvants comme l'éther acétylacétique, le phénol fondu, les phénols plurivalents, le glycol seul ou mélangé avec la glycérine, le butanol, méthanol, éthanol en mélange avec du benzène et de l'eau, l'acide acétique, l'acide chloracétique, la monochlorhydrine du glycol, les acides succinique, maléique, citrique, cinnamique, benzoïque, benzènesulfonique, mandélique, la nitraniline, le triphénylcarbinol sont employés en présence d'acides minéraux. Aucune des lignines obtenues à l'aide de solvant organique ne doit être utilisée pour des recherches sur la constitution chimique à cause de leur réaction de condensation avec les solvants. Dans ce cas il serait utile de préparer la cuproxamlignine qui représente le résidu de traitement du mélange de cellulose et de lignine par le réactif de Schweizer.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Action de l'eau.

A pression ordinaire l'eau a peu d'action sur la lignine, mais sous pression elle devient en partie soluble dans l'alcool, en partie soluble dans les alcalis dilués. Le résidu devient insoluble dans le bisulfite (Ber. 547, 1942 ; Sté Chim. de France F. 1 à 2, p. 23, 1943) Fischer et ses élèves avaient déjà constaté que par un traitement sous pression il y avait libération de groupe méthoxyle et formation d'alcool méthylique. Il y a donc une modification dans la composition chimique et il en résulte un enrichissement en carbone.

Action des alcalis.

Lorsqu'on humecte de la lignine séparée avec de l'alcali et qu'on l'abandonne à l'air, on peut constater qu'il se produit une oxydation. On peut même poursuivre quantitativement cette réaction. Frémy (C.R. 94, 108, 1882 ; 93. 926, 1881 ; 83, 1136, 1876) avait trouvé que les solutions de carbonate de sodium n'attaquaient pas la lignine, mais qu'en chauffant sous pression à 130°

avec de l'alcali, elle rentrait en solution. Jonas (Ztsch. f. angew. Chem. 34, 1924) entreprit des travaux analogues et mentionne que pendant la formation des acides ligniques il y a eu une modification de constitution et une diminution du poids moléculaire. Ces acides ligniques ne sont rien d'autre que des acides humiques. Aussi Lange & Streeb avaient obtenu ces acides par action d'une solution de potasse. Fischer & Schrader (Ges. Abhdlg. z. Kenntn. d. Kohle t. 5, 344, 1922) ont entrepris des essais analogues à ceux qu'ils avaient effectués sur la cellulose. Ces auteurs ont déterminé que la saponification du groupe méthoxyle est difficile et n'a pas lieu avant 200°. Les acides humiques résultant de la réaction ont la même teneur en groupe méthoxyle que la lignine mise en œuvre. Au-dessus de 300° il y a saponification et formation d'alcool méthylique. Fischer & Tropsch (Brennst. Chem. t. 6, 12, 1926) ont constaté qu'avec une potasse 4N la lignine ne donne que des acides humiques. Chauffée avec de la potasse 10N à 300° pendant 3 heures ils obtinrent un produit de réaction duquel ils séparèrent par entraînement à la vapeur d'eau une huile ayant une odeur terpénique. Dans le résidu ils purent identifier des acides humiques, des acides formique, acétique, adipique et phénolcarbonique. La lignine traitée pendant 5 heures à 250° avec de la soude 10N ne donne pas de produit entraînable à la vapeur, mais dans le résidu ces auteurs ont séparé des acides volatiles ainsi que les acides oxalique, succinique et humiques.

Par fusion à la potasse, Heuser (Cellulose-Chem. 56, 902, 1923), Haegglund & Malme (Brennst. Chem. t. 5, p. 56, 1924) ont identifié entre autres l'acide protocatéchique et la pyrocatéchine. Cette dernière peut provenir d'acide protocatéchique après élimination d'anhydride carbonique. Fischer & Tropsch (Loc. cit) n'avaient obtenu que des acides humiques et un corps cristallisé non identifié ayant un point de fusion de 260°. La présence de vanilline ou d'acide vanillique dans le résidu provenant du traitement avec les alcalis, peut être attribuée à une oxydation, peut être de l'alcool coniférylique. La coniférine et la lignine donnent par fusion alcaline les mêmes produits de dégradation (Kuerschner, Brennst. Chem. t. 6, p. 305, 1926)

coniférine——alcool coniférylique $\xrightarrow{\text{oxydation}}$ vanilline—— $\xrightarrow{\text{Oxydation}}$ acide vanillique

reste de glucose.

La présence de vanilline et d'acide vanillique a été mentionnée par Grafe (Monatsh. f. Chem. 25, 1001, 1904), Hoffmeister, Kuerschner (loc. cit).

La fusion alcaline conduit donc à des produits aromatiques.

Action des acides.

En 1913, Willstaetter & Zechmeister publièrent leur méthode de dosage de la lignine par l'acide chlorhydrique à 40-42 %. Les opinions sur l'action de l'acide sont très partagées. Tandis que Schwalbe (Ztschr. f. angew. Chem. 36, 174, 1923) est d'avis que la lignine offre une grande résistance à l'acide chlorhydrique, d'autres expérimentateurs comme Fischer & Schrader (Ges. Abhdlg. z. Kenntn. d. Kohle t. 5, 108, 1922), Erdmann & Dolch (Braunkohle 253, 1927) supposent que les groupes méthoxyle sont attaqués. Dore (Ind. and. Eng. Chem. 12, 47, 984, 1920), Pringsheim & Fuchs (Ber. 56, 2095, 1925), Heuser & Ackermann (Cellulose-Chem. 5, 13, 1924) sont d'avis que les groupes méthoxyle et acétyle sont éliminés par l'action des acides concentrés. Jonas (Ztschr. f. angew. Chem. 34, 289, 1924) indique que la différence entre la lignine primitive et celle obtenue selon Willstaetter réside dans l'absence de groupes acétyle dans cette dernière. A chaud l'acide chlorhydrique à 3 % provoque une hydrolyse et permet d'isoler de l'arabinose (Haegglund Ber. 56, 1866, 1923). Cette constatation est confirmée par Schmidt, Geissler & Arndt (Ber. 56, 22, 1923) et peut nous expliquer pourquoi Heuser considère les pentosanes comme combinés à la lignine.

L'acide nitrique possède une action oxydante et nitrante. Une lignine séparée selon Willstaetter réagit facilement avec de l'acide dilué et concentré. Une solubilisation plus ou moins rapide a lieu selon la concentration de l'acide. Lorsqu'on travaille avec de l'acide dilué, la substance brune se transforme d'abord en corps rougeâtre qui représente un produit nitré, mais lorsque l'action de l'acide se prolonge, il se dégrade en acide oxalique. Par détermination du poids moléculaire par cryoscopie Fischer & Tropsch (Brennst. Chem. t. 5, p. 329, 1924)

attribuent au produit nitré la formule sommaire $C^{42} H^{37} N^3 O^{24}$. On admet que la lignine possède un caractère phénolique à cause de sa facilité de nitration. Fuchs (Brennst. Chem. t. 9, 298, 1928) a étudié l'action de l'acide nitrique sur différentes lignines et confirme son caractère phénolique prononcé.

Action de l'acide sulfureux et des sulfites.

Pour la préparation de la cellulose à partir du bois on utilise la méthode à l'acide sulfureux, à la soude et au bisulfite pour l'élimination de la lignine. Déjà un acide sulfureux à 5 % est capable de la dissoudre à une température de 90°. Dans la pratique on se sert de solutions de sulfite de chaux additionné de gaz sulfureux (lessive sulfitique) ou mélangé au sulfite de magnésium. A côté de ligninesulfonate de calcium ou de magnésium, on peut déceler après cuisson du bois dans les bouilleurs, du glucose, du mannose, du galactose, du xylose, du méthylpentose, du furfurol, de l'alcool méthylique. Dans les lessives on peut précipiter les sels de l'acide lignine sulfonique par l'eau de chlore, le brome, l'alcool, l'acétate de plomb, les chlorures de calcium et sodium, le sulfate de magnésium et la colle. Avec les sels de la naphtylamine les acides lignine-sulfoniques donnent une combinaison naphtylammoniumsulfonate (Klason Ber. 706, 1862, 1920)

$$R.\ CH^2.\ CH\ (SO^2.\ O.\ NH^3.\ C^{10}\ H^7)\ CHO$$

Les acides sulfoniques sont des corps solubles dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique. Avec la pyridine et l'aniline, ils donnent des sels. Selon Schwalbe (Chem. der Cellulose p. 451) une partie de SO^2 se fixerait sur le groupe carbonyle, tandis que la partie principale réagirait avec la double liaison (Kuerschner Brennst. Chem. t. 6, p. 308, 1925).

Par fusion alcaline Hoenig (Monatsh. f. Chem. 40, 343, 1919 ; 41, 215, 1920), Melander (Ztrbl. 90, 1919), Koenig & Fuchs (Brennst. Chem. 2, 37, 1921) ont isolé de l'acide protocatéchique et des corps comme les acides acétique, vanillique et la pyrocatéchine. Lindsey & Tollens (Liebigs An. 267, 341, 1891) obtiennent dans l'extrait alcoolique une substance ayant l'odeur de la vanilline. Cross & Bevan, de même Seidel (Ztschr. f. angew. Chem. 19, 876, 1898) ont identifié la présence

de vanilline. En chauffant les acides ligninesulfoniques dans des tubes de verre en présence de potasse à des températures de 130 à 180° on obtient des aiguilles fines avec une odeur prononcée de vanilline.

Action des halogènes.

La lignine réagit facilement avec le chlore et le brome en donnant des produits d'addition, mais le dégagement de gaz chlorhydrique ou bromhydrique pendant la réaction prouve aussi une substitution ou une oxydation. Nous verrons par la suite que l'halogénation se fait par substitution. L'action du brome a été décrite par Cross & Bevan (Chem. Soc., Londres, 41, 96, 1882), Powell & Whittacker (Chem. Soc., Londres 127, 132, 1925), Hibbert & Sankey (J. Canadian Research 4, 110, 1931). Karrer & Bodig (Helv. Chem. Acta 6, 877, 1923) ont bromé la lignine de Willstaetter. Sa teneur en brome était de 10 à 18 %. Les substances obtenues se décomposent facilement même à l'état sec. La teneur en méthoxyle du corps avec 10 % de brome était de 7 à 8 %. Fuchs (Brennst. Chem., t. 9, p. 348, 1928) élimine quantitativement la lignine à l'aide du brome. La lignine de Willstaetter même bien séchée réagit encore avec Br. Ses observations concordent avec celles de Powell & Whittacker. Ces auteurs sont d'avis que la lignine se combine avec 12 atomes d'halogène en donnant des dérivés bromés avec deux groupes méthoxyle. Les produits halogénés ne se dissolvent pas dans les alcalis caustiques, mais par ébullition en solution alcaline une partie de l'halogène est remplacée par de l'hydroxyle.

En faisant réagir le chlore on arrive à des dérivés chlorés contenant jusqu'à 30 % de Cl. La chloruration a été surtout expérimentée par Cross & Bevan (Chem. Soc., Londres, 38, 666, 1880), Heuser & Sieber (Ztschr. f. angew. Chemie 34, 280, 1920), Waentig (Ztschr. f. angew. Chem. 41, 943, 947, 1001, 1928), Sackar (J. Ind. Chem. Soc. 8, 397, 1931). Contrairement à d'autres auteurs Jonas obtint des produits dans lesquels la teneur en Cl était constante. Il a obtenu ce résultat en opérant à basse température. La teneur en chlore des préparations de Waentig était de 27,3 à 28,9 % ; 70 % du chlore pouvaient être retrouvés sous forme de HCl. Sa formule $(C^{19}H^{10}Cl^4O^9)^2$ se rapproche de celle de Cross & Bevan.

La lignine halogénée se dissout dans les solvants organiques comme l'alcool et l'acétone, les alcalis et le sulfite de soude.

Action des phénols.

Le phénol en présence d'éther phénolique et d'acides a souvent été recommandé comme solvant de la lignine. Nous mentionnerons à ce sujet les travaux de Buehler (Chem. Ind. 138, 1903), Renker (Chem. Ind. 81, 1903), Hochfelder (Dissertation, Munich 1915), Legeler (Dissertation, Charlottenbourg 1921), Hartmuth (Brev. allem. 328, 783), Kalb & Schoeller (Cell. Chem. 4, 37, 1923). Mais aussi les phénols plurivalents et substitués peuvent dissoudre la lignine (Hillner, Ztrbl. t. I, 889, 1926). Le -naphtol a été recommandé par Kuester & Schnitzler (Brennst. Chem. t. 7, p. 192, 1927). Schwalbe considère la dissolution de lignine dans le phénol comme une solution vraie, mais Jonas (Ztsch. f. angew. Chem. 34, 290, 1920) admet une réaction chimique. Le groupe oxyphényle est introduit dans la molécule de lignine.

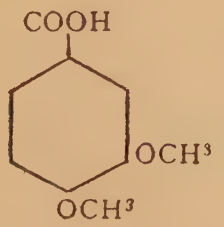
La méthylation et l'éthylation de la lignine

En faisant réagir le sulfate de méthyle sur la lignine en présence d'alcalis on obtient la lignine méthylée. En plusieurs opérations, on réussit à avoir une substance contenant plus de 26 % de méthoxyle (Holmberg & Windzell, Ber. 54, 2017, 1921 ; Heuser, Schmidt, Gunkel, Cell. Chem. 2, 81, 1921 ; V. Wacek, Ber. 63, 2984, 1930). Par méthylation au diazométhane suivie d'une oxydation, la lignine fournit les acides vératrique, isohémipinique, triméthylgallique. L'éthylation nous conduit aux acides éthyl-vanillique, éthoxyméthoxyisophtalique, éthylsyringique. Nous reviendrons sur l'importance des dérivés de la vanilline dans la recherche de la constitution.

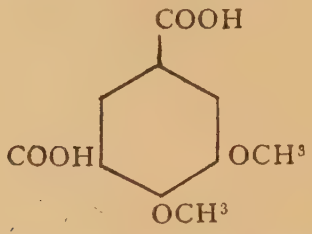
L'oxydation de la lignine.

La lignine peut subir des oxydations. Cette réaction est favorisée par la présence d'alcalis (ammoniaque, chaux, soude, potasse). Schrader a démontré l'importance de l'oxydation de la lignine dans la nature (Ges. Abhdl. Kenntn. der Kohle t. 6, p. 35, 1923). Par l'oxydation en présence de chaux et d'ammoniaque il se forme de l'acide carbonique qui est important dans l'assimilation. Les acides qui se forment en même temps fixent l'ammoniaque, réagissent avec les matières inorganiques pour donner des sels solubles.

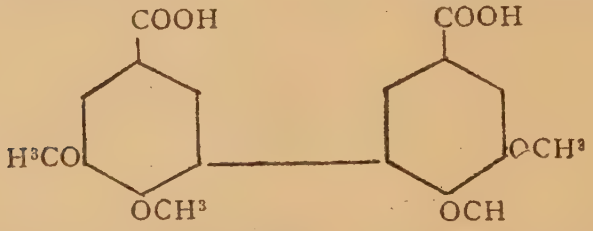
Pendant longtemps il n'a pas été possible d'obtenir des produits d'oxydation appartenant à la série aromatique. La lignine est oxydée par le chlorate, le permanganate de potassium et le peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin. Anderzen & Halmberg (Brennst. Chem. t. 5, p. 57, 1924) ont déterminé dans les produits de dégradation la présence des acides oxalique, malonique et succinique. L'origine de ce dernier acide peut être attribuée à la présence d'éléments constitutifs conifé rylique ou vanillique. L'oxydation de la vanilline fournit de l'acide succinique. Bokerow & Kolotowa (Ztbl. t. I, III, 2469, 1940) ont comparé l'oxydation en milieu neutre et acide. Elle fournit d'une part, des acides volatiles comme les acides acétique, butyrique, capronique, d'autre part, des acides non volatiles comme l'acide glycolique. La constitution du précipité blanc résultant de l'oxydation alcaline n'a pas été identifiée. Les travaux les plus importants sont de Fischer & Schrader (Brennst. Chem. t. 3, 65, 1922). Ces auteurs ont oxydé la lignine par l'air en présence d'une solution de carbonate de soude 1,25 N pendant 16 heures à 200° et 55 atm. de pression. Ils ont séparé des acides aliphatiques comme les acides formique, acétique, oxalique, succinique, fumarique qu'ils avaient déjà obtenus lors du traitement de la cellulose et en plus des acides benzène-carboniques comme les acides benzoïque, phtalique, trimellique, hémimellique, prehnitique, pyromellique, benzène-pentacarbonique et mellique. Contrairement à leurs essais sur la cellulose ils ne purent identifier des dérivés du furane. Les recherches modernes sur l'oxydation ont été entreprises par Lautsch (Brennst. Chem. 265, 1941), Freudenberg (Ber. 69, 1415, 1936 ; 70, 500, 1937 ; 71, 1810, 1938) et Stach (Brennst. Chem. 22, 170, 1941). Par un traitement alcalin suivi d'une méthylation et oxydation les rendements en produits aromatiques étaient de 20 % en acide vératrique.



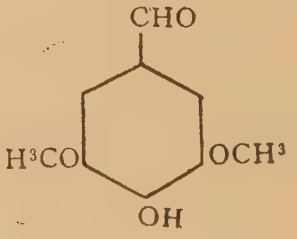
de 6 à 12 % d'acide isohémipinique



et de quelques pourcents d'acide déhydrodivératique



Le nitrobenzène et ses dérivés sont capables de donner des produits de dégradation de la lignine par un chauffage de plusieurs heures à 160° en présence de soude 2 N. Les lignines extraites de pins, de bois et de lessives sulfitiques donnent jusqu'à 27 % de vanilline (Freudenberg Ber. 73, 167, 1940). Dans les produits de réaction se trouvent aussi 1 % de phénol et 10 % d'acide phénolcarbonique. Freudenberg mentionne que si l'on tient compte de la dégradation de la vanilline pendant l'opération on peut obtenir 40 % de la lignine sous forme de produits d'oxydation définis contenant plus de la moitié du méthoxyle de la lignine. Les dérivés du nitrobenzène, comme l'acide nitrobenzèsesulfonique, donnent également de la vanilline (Lautsch, Plankenhorn, Klink, Ztschr. f. angew. Chemie 53, 450, 1940). Creighton, Hibbert, Mc Carthy (J. Amer. Chem. Soc. 63, 312, 1941) signalent dans les produits d'oxydation de lignine extraite du bois d'érable l'aldéhyde syringique.



Il se trouve donc dans la lignine des éléments constitutifs du type de la vanilline et de l'aldéhyde syringique.

L'oxydation de la lignine en milieu alcalin peut aussi être réalisée par :

1) l'oxygène avec ou sans catalyseur ;

2) des agents déshydrogénants.

En choisissant les conditions expérimentales avec soin la transformation de la lignine en vanilline est possible. Les meilleures conditions sont une température voisine de 120° et une pression d'oxygène de l'ordre de 10 atm. Comme catalyseur d'oxydation on peut utiliser les métaux qui donnent des oxydes de deux valences différentes comme le cuivre, le cérium, le manganèse, le cobalt. Les meilleurs résultats sont obtenus par l'hydroxyde de cobalt. L'opération est très simple. On introduit la lignine, le catalyseur et l'alcali dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et on fait passer un courant d'oxygène finement divisé à une température de 103 à 108°. Les rendements en vanilline d'une cuproxamlignine sont de 12,5 %. Ces méthodes de dégradation peuvent aussi être utilisées pour les produits halogénés. Freudenberg, Belz, Niemann (Ber. 62, 1664, 1929) et Muller (Ber. 71, 2500, 1938) avaient émis l'hypothèse que la bromuration et la mercuration ne donnaient que des produits de substitution. La preuve en a été fournie par l'oxydation de la bromlignine en présence d'hydroxyde de cobalt. Dans les produits de réaction Freudenberg & Piazolo (Ber. 73, 317, 1940) ont isolé la 6-bromvanilline. En transformant la mercurilignine en iodelignine et en oxydant, les mêmes auteurs obtinrent la 5-iode-vanilline.

Comme la vanilline s'obtient par oxydation ménagée on a essayé les catalyseurs de déshydrogénation comme le palladium, le platine. La cuproxamlignine traitée dans un ballon à réfrigérant à reflux en présence de palladium donne un rendement en vanilline de 10 à 11 %. Richtzenhain (Ber. 75, 269, 1942) a soumis la vanilline et la lignine à l'oxydation avec du peroxyde d'hydrogène à 20 % à une température de 90°. Parmi les produits de dégradation nous ne citerons que ceux communs à la vanilline et à la lignine : les acides glycolique, malonique, tartronique, succinique et malique.

LA CONSTITUTION DE LA LIGNINE

Beaucoup d'expérimentateurs considèrent encore aujourd'hui que la lignine n'est pas un corps chimique défini. L'analyse élémentaire donne :

carbone.	65 à 66 %
hydrogène.	6 %
oxygène.	22 à 29 %

La teneur en groupement méthoxyle est de 16,5 à 17,5 %.

La divergence des formules publiées peut être attribuée aux impuretés et nous pouvons admettre aujourd'hui que la lignine est un corps chimique défini. Sa structure aromatique est certaine et a été prouvée par un grand nombre de travaux comme :

1.) Cross & Bevan ont obtenu par chloruration des produits chlorés à caractère aromatique. Par pyrogénation à pression ordinaire il se forme des corps qui se rapprochent du pyrogallol ;

2.) Tropsch ont préparé des produits nitrés ;

3.) Heuser, Fuchs, Haegglund, Malm & Kuerschner ont identifié dans les résidus de la fusion alcaline de l'acide protocatéchique ;

4.) Klason a essayé d'établir les analogies entre l'alcool conifé rylique et la lignine. Il considère la lignine comme produit de condensation entre les alcools conifé rylique et oxyconifé rylique. Il fait une différence entre l'α et β -lignine ; l'α -lignine contiendrait un cycle pyronique relié à l'aldéhyde conifé rylique et à un noyau hydroaromatique ; dans la β -lignine il y aurait un groupe carboxyle.

5.) Anderzen, Halmberg, Bokerow, Kolotowa, Fischer, Schrader ont observé dans le traitement alcalin la formation d'acides succinique et benzène-carbonique.

6.) Kuerschner, Seidel, Hoffmeister, Lautsch, Stach, Freudenberg, Plankenhorn, Klink, Hiebbert, Creighton, Mc Carthy, signalent dans les produits d'oxydation la vanilline ou les éléments constitutifs de la vanilline et de l'aldéhyde syringique.

En ce qui concerne la présence de radicaux on peut dire :

1.) que les groupes hydroxyles ont été signalés par Heuser (Cellul. Chem. 2, 81, 1921) et déterminés quantitativement par Klason dans les acides ligninesulfoniques ;

2.) que le groupe acétyle est certain et explique la formation d'acide acétique dans la pyrogénation ;

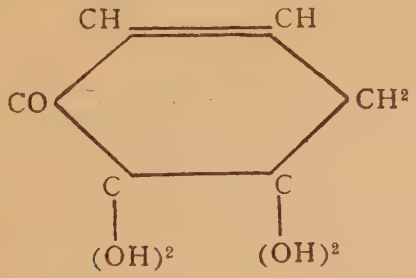
3.) que les groupes méthoxyle peuvent être facilement déterminés par l'analyse. Beckmann, Liesche, Lehmann admettent que sur 10 atomes de carbone il vient un groupe OCH^3. La formation d'alcool méthylique par traitement avec de l'acide sulfurique a été préconisée pour la détermination de la teneur en lignine ;

4.) que le groupe carbonyle peut être déterminé par la phénylhydrazine. La fixation des sulfites peut se faire sur ce groupe ;

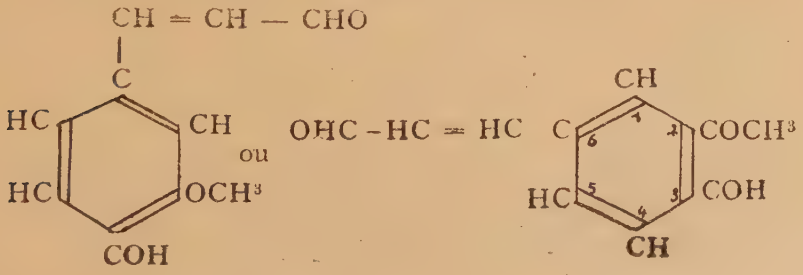
5.) que la présence du groupe formyle est probable selon Fuchs (Ber. 484, 1921).

L'addition d'halogène peut être expliquée par la présence d'une double liaison. Les travaux de Klason sont en faveur de cette hypothèse. Fuchs croit que l'addition d'halogène est due au caractère phénolique.

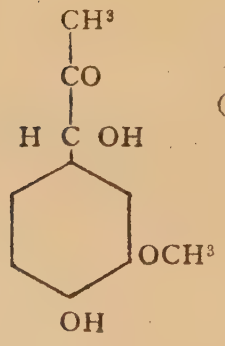
La première formule détaillée de la lignine est due à Cross & Bevan (Cell. 137, 1903). Le groupe principal est un noyau cyclique en C^6 de la forme suivante



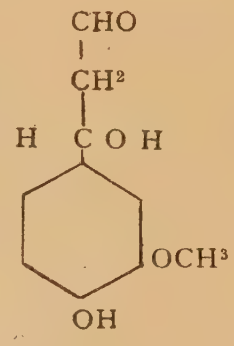
Cette formule a été admise par Dorée & Cunningham (J. Chem. Soc. 103, 1913). La constitution déterminée par Green (Ztsch. f. Farben & Text. Chem. 3, 97, 1904) n'admet pas la structure aromatique. Klason met à la base de sa formule l'aldéhyde conifér ylique



Ses formules détaillées pour l'α & β lignine sont hypothétiques, mais correspondent d'après l'auteur aux réactions qualitatives et quantitatives. La constitution de la lignine est surtout due aux travaux de Freudenberg & Lautsch (Freudenberg, Harder, Markert, Ber. 61, 1760, 1928 ; Freudenberg, Fortschritte der Chem. Org. Naturst. 2, 15 ; Freudenberg, Meister, Flickinger, Ber. 70, 500, 1937 ; Freudenberg, Janson, Knopf, Haag, Ber. 69, 1415, 1936 ; Freudenberg, Flickinger, Sobeck, Klink, Ber. 71, 1810, 1938 ; Freudenberg, Lautsch, Naturwis. 27, 227, 1939 ; Freudenberg, Lautsch, Engler, Ber. 73, 167, 1940 ; Lautsch, Plankenhorn, Klink, Ztschr. f. angew. Chem. 53, 450, 1940 ; Freudenberg, Muller, Ber. 71, 1821, 1938 ; Freudenberg, Belz, Niemann, Ber. 62, 1554, 1929 ; Freudenberg, Sohns, Cell .Chem. 12, 271, 1931 ; Lautsch, Piazolo, Ber. 73, 317, 1940 ; Freudenberg, Acker, 74, 1400, 1941 ; Lautsch, Brennst. Chem. 23, 265, 1941). Ils se basent sur l'analyse élémentaire et des réactions de dégradation et de transformation. La lignine est un dérivé du phénylpropane. Les éléments constitutifs sont du type de l'acétylgaïacylcarbinol (I) ou de l'aldéhyde gaïacyloxypropionique (II).

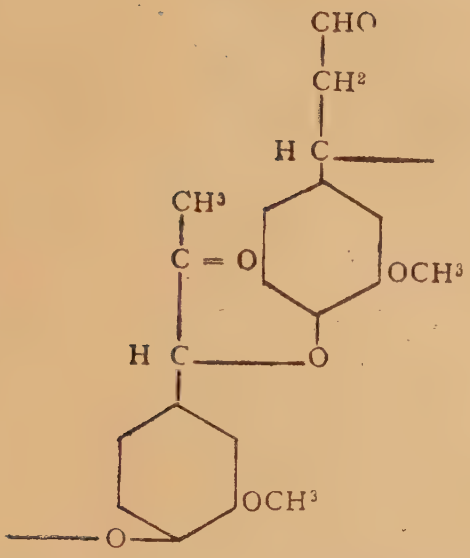


(I)

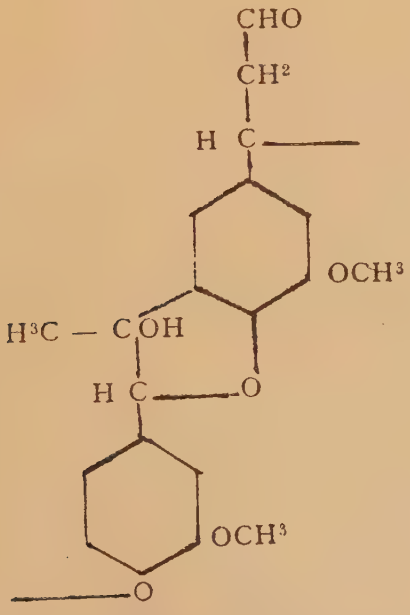


(II)

Ce dernier peut se combiner par l'intermédiaire de l'oxygène fixé à l'atome de carbone (4) et donner des molécules de poids moléculaire inconnu, par ex. :

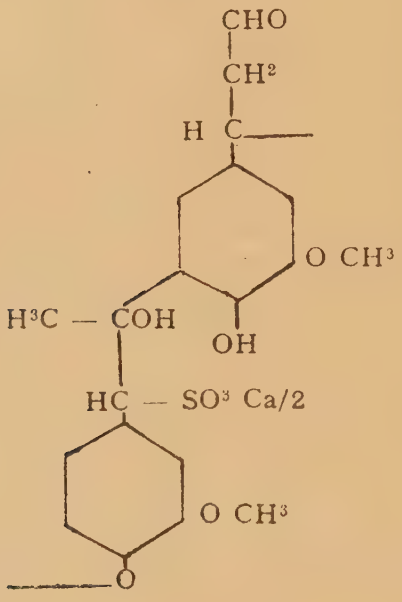


Cette substance a tendance à former un noyau coumaranique



D'après Lautsch de telles condensations avec formation d'hétérocycle à noyaux penta- ou hexa-atomiques sont

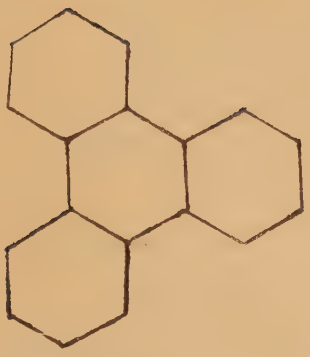
caractéristiques de la molécule de lignine et sont la cause de sa grande stabilité. Par action d'une lessive sulfitique le noyau hétérocyclique est ouvert par dédoublement avec formation d'hydroxyle phénolique.



L'acide lignosulfonique est un mélange d'acides sulfoniques ayant des longueurs de chaînes différentes, la lignine représente des produits de condensation à haut poids moléculaire dérivés du phényl-propane. Les formules indiquées par Lautsch & Freudenberg sont confirmées par la nature chimique des produits d'oxydation.

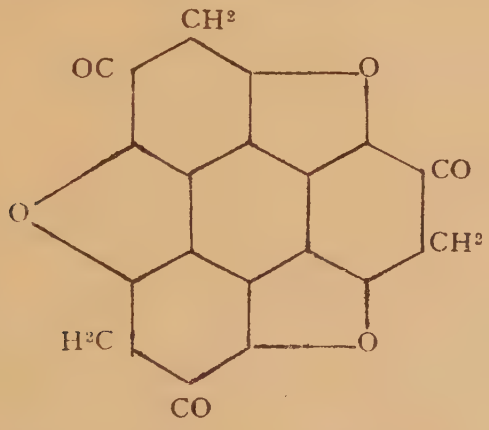
Nous mentionnerons aussi la formule de Schrauth (Ztschr. f. angew. Chem. 36, 149, 1923). D'après cet auteur la lignine aurait une formule complexe comme les protéines avec un groupement fondamental condensé avec des sucres simples et des polyosides. Fuchs est d'avis que par dégradation on n'a jamais obtenu des acides appartenant à la série des sucres et que la présence d'hydrate de carbone n'est pas probable. (Ber. 54, 484, 1921). Schrauth admet qu'en réduisant la lignine, il se forme le perhydro -9, 10- benzophénanthrène (I)

I



qu'il croit formé par autocondensation de glucose. La combinaison (II)

II



serait un dérivé cétonique du perhydro-9, 10-benzophénanthrène. Les noyaux extérieurs sont réunis par 3 ponts d'oxygène. La réactivité de ce corps serait grande à cause des 3 groupes CO- CH^2 qui par transposition énolique donnent un caractère phénolique. Toute la molécule peut se condenser, de sorte qu'on peut avoir des corps à grand poids moléculaire. Par élimination de CO^2 et H^2 on peut obtenir des corps ressemblant au charbon.

ANALYSE DE LA LIGNINE

Analyse qualitative

La lignine peut être caractérisée par un grand nombre de réactions. Il existe une foule de réactions colorées mais les plus utilisées sont obtenues avec la phloroglucine, le sulfate d'aniline (Herzberg, Papierprfg. 133, 1913), le chlorhydrate de phénylhydrazine (Jentsch, Wochenbl. f. d. Papierfabr. 49, 60, 1918). Il arrive que ces 3 réactions soient négatives. Dans ce cas, on emploie la méthode de Maeule (Beitrg. z. wissenschaftl. Botanik 4, 1901). La substance est traitée avec un peu de permanganate de potassium $\frac{N}{10}$, lavée pendant 5 à 10 min. avec de l'eau. Le peroxyde de manganèse formé est dissous dans de l'acide sulfureux ou de l'acide chlorhydrique. Après avoir lavé la substance on verse sur elle un excès d'ammoniaque concentré. En présence de lignine il y a coloration rouge. Il arrive que cette réaction soit douteuse, de sorte que lorsqu'on ne connaît pas la structure chimique d'un corps ou les impuretés qui l'accompagnent les réactions colorées ne sont pas spécifiques.

Lorsqu'on fait réagir le chlore ou le brome, les produits halogénés obtenus se dissolvent dans une solution de sulfite de soude, dans des solvants organiques comme l'alcool et l'acétone, dans les alcalis avec coloration jaune orange.

Méthodes quantitatives :

L'analyse quantitative de la lignine utilise des méthodes directes et indirectes.

Méthodes directes :

1.) à l'acide sulfurique (Koenig & Rump, Chem. Ztg. 34, 461, 1910). La cellulose accompagnant la lignine est hydrolysée par l'emploi d'acide sulfurique à 72 %. En appliquant la méthode aux tourbes privées de cires,

résines, pentosanes et acides humiques, on constate qu'elle ne peut être employée à cause de la présence éventuelle d'humines et de cendres insolubles. L'acide sulfurique à cette concentration modifie aussi la lignine ;

2.) à l'acide chlorhydrique (Koenig & Rump, Ztschr. f. d. Untersuchg. d. Nahrungs- u. Genussm. 28, 177, 1914). Ces auteurs recommandent le traitement de la substance avec de l'acide à 1 % sous pression de 6 atm. Becker (Diss. Münster 1918) est d'avis qu'il est préférable d'utiliser le gaz chlorhydrique. Willstaetter & Zechmeister (Ber. 46, 4201, 1913) hydrolysent la cellulose avec de l'acide à 40-42 %. Pour ces méthodes on peut faire une remarque semblable à celle de l'acide sulfurique.

Méthodes indirectes :

1.) de Bamberger & Benedikt (Monatshf. 15, 509, 1894). Le mode opératoire se rapproche de celui de l'identification des groupes méthoxyle. Il consiste à faire réagir l'acide iodhydrique et à recueillir l'iodure de méthyle dans une solution de sel d'argent. Ne connaissant pas exactement le poids moléculaire, on ne peut avoir un renseignement quantitatif, mais tout au plus on peut comparer différentes sortes de lignine entre elles ;

2.) de Fellenberg (Mitt. f. Lebensmittelunterschg. & Hygiene 8, 28, 1917). Le mode opératoire est basé sur la décomposition de la lignine par l'acide sulfurique à 72 % et le dosage de l'alcool méthylique formé. Le résultat est indiqué en indice de méthoxyle. Pour cette méthode nous pouvons faire une observation identique à celle concernant le procédé Bamberger & Benedikt.

3.) de Schorger (J. Ind. & Eng. Chem. 9, 556, 1917). La substance est décomposée par l'acide sulfurique à 2,5 % à l'ébullition pendant 3 h. L'acide acétique formé est séparé par distillation. Comme les deux premières méthodes, ce mode opératoire ne convient pas aux tourbes ;

4.) de Waentig & Kerenyi (Zellst. Chem. Abhdlg. I, 65, 1920). Lorsqu'on fait réagir le chlore sur la substance une partie est absorbée. Par détermination de ce chlore, on aurait une indication sur la teneur en lignine qui, lorsqu'on a séparé les pentosanes, les cires, la résine, est le seul constituant réagissant avec l'halogène. Ce dosage ne représente qu'une approximation grossière à cause des pertes de chlore.

5.) de Cross, Bevan & Briggs (Ber. 40, 309, 319, 1917). Lorsqu'on fait réagir la phloroglucine en milieu chlorhydrique il y a 2 réactions : la première consiste dans la formation d'un corps coloré en rouge, la seconde dans l'adsorption et la combinaison de la lignine avec la phloroglucine et production d'un corps qui peut être lavé à l'eau sans décomposition. Sur ces constatations les auteurs ont élaboré un procédé de titrage. Le résultat est exprimé en % de phloroglucine absorbée. La tourbe ne donne pas de résultats, car la présence de cellulose pendant la réaction peut conduire à des produits de dégradation réagissant aussi avec la phloroglucine.

6.) Nous avons essayé encore plusieurs méthodes indirectes comme les méthodes au phénol en présence d'acide chlorhydrique, de brome, d'iode, au peroxyde d'hydrogène, au brome seul ou en dissolution dans le tétrachlorure de carbone, à l'acide nitrique dilué. Dans aucun cas nous n'avons pu obtenir des résultats constants pour la teneur en lignine des tourbes. Nous attribuons les divergences observées à l'action des réactifs sur la cellulose.

L'élimination de la lignine a été satisfaisante avec les méthodes au chlore, et à l'hypochlorite de sodium que nous exposerons dans un chapitre ultérieur.

En dehors des observations faites pendant la description des méthodes, nous ferons plusieurs remarques supplémentaires à la suite des déterminations exécutées selon ces procédés.

En ce qui concerne les essais qualitatifs basés sur des réactions colorées, on peut dire qu'elles ne sont pas spécifiques. Même celle de Maeule est incertaine et ne peut être considéré comme réaction générale de la lignine. Selon son auteur on doit obtenir une coloration rouge. Lorsqu'on l'applique p. ex. à la lignine des bois résineux on obtient une couleur brune.

Les dosages peuvent se faire par des méthodes directes et indirectes. Parmi les procédés directs nous avons ceux à l'acide sulfurique à 72 % (Méthode de Koenig & Rump). La lignine obtenue n'existe plus sous sa forme primitive, elle est modifiée, car elle perd des groupes acétyle et les groupes méthoxyle sont attaqués. Les traitements à l'acide chlorhydrique à 1 % sous pression selon Koenig & Rump, à l'acide chlorhydrique gazeux selon Becker, à l'acide chlorhydrique à 40-42 % selon Wills-

taetter & Zechmeister nécessitent des contrôles fréquents pour se convaincre de l'élimination de la cellulose. Par des essais comparatifs selon Becker & Willstaetter on constate des différences pour la teneur en lignine. Les résultats d'après Becker sont toujours plus forts. Ces méthodes donnent des chiffres incertains que nous attribuons à l'attaque de la lignine.

Aux procédés directs appartiennent ceux de Bamberger & Benedikt, Fellenberg, Schorger, etc. Le premier n'est rien d'autre qu'une détermination de l'indice de méthoxyle. Il faut remarquer que les groupes méthoxyle des acides pectiques sont dosés en même temps, s'ils n'ont pas été éliminés au préalable. Cette méthode est non seulement coûteuse mais aussi incertaine, car elle ne permet nullement un dosage quantitatif, tout au plus elle peut nous permettre une détermination des méthoxyles.

Fellenberg fait réagir de l'acide sulfurique à 72 % et détermine l'alcool méthylique résultant de l'hydrolyse. Mais cet alcool peut aussi provenir des matières pectiques, de sorte qu'il faut contrôler leur absence. Pour le dosage de l'alcool nous ne procédons pas colorimétriquement comme l'auteur, mais nous transformons l'alcool méthylique en nitrite de méthyle, qui est déterminé iodométriquement. La détermination réussit bien pour des concentrations inférieures à 0,6 %. Ce mode opératoire nous permet de comparer les rendements en alcool méthylique des différentes lignines.

Schorger a proposé une hydrolyse par de l'acide sulfurique à 2,5 % et la détermination de l'acide acétique résultant de cette opération. Une telle méthode nous permet d'étudier les rendements en acide acétique, elle peut aussi présenter un intérêt par la différenciation de bois durs et résineux. (Exemple : le bois d'épicéa donne 3,5 %, le bois de hêtre 6,04% d'acide acétique).

La méthode au phénol a été proposée par plusieurs auteurs (p. ex. par Kalb & Schoeller, Cellulose-Chem. 4, 37, 1923). Le principe est de dissoudre la lignine à la température du bain marie dans du phénol en présence d'acides minéraux ou de sels acides. En essayant cette méthode, on constate qu'en présence d'acides minéraux la cellulose subit une hydrolyse. Celle-ci peut être atténuée en remplaçant l'acide ou les sels acides par des petites quantités de brome ou d'iode. La dissolution de la lignine dans le dioxane, l'éther acétyl-acétique en pré-

sence d'acide chlorhydrique ou acétique présente les mêmes inconvénients que la méthode au phénol. Lorsqu'on utilise le brome seul ou une dissolution de brome dans le tétrachlorure de carbone, on peut identifier, parmi les produits de dégradation de la cellulose, de l'acide saccharique. (L'acide saccharique réduit une solution ammoniacale d'argent, mais non pas la liqueur de Fehling. L'acide libre est précipité par l'acétate de plomb, le sulfate de suivre, le nitrate d'argent. Le sel caractéristique est le bisaccharate de potasse $C^6 H^9 O^8 K$. Après neutralisation l'acide est précipité avec les chlorures de baryum et calcium). Aussi la méthode au peroxyde d'hydrogène donne des résultats trop faibles pour la cellulose. On ne peut donc se baser sur le poids du résidu pour le calcul de la lignine dissoute.

Le principe du mode opératoire à l'acide nitrique est le suivant : en chauffant de la lignine en présence d'acide nitrique à 13 %, il se forme du bioxyde d'azote qui en présence d'air donne du peroxyde d'azote. Ce dernier est adsorbé par de l'eau se trouvant dans des adsorbeurs en donnant un mélange d'acides nitrique et nitreux qui est dosé volumétriquement. La méthode ne peut être utilisée que pour des contrôles de la pureté d'une cellulose séparée.

LES UTILISATIONS DE LA LIGNINE

La lignine extraite de la tourbe qui est une matière première d'un prix très bas peut recevoir toute une série d'applications.

La lignine comme matière plastique.

Les travaux sur l'utilisation de la lignine pour la fabrication de matières plastiques sont nombreux. Nous mentionnerons les recherches du Forest Products Laboratory à Madison, de Baetmann (Conf. de l'Amer. Chem. Soc à Pittsburg le 10-9-1936). La lignine peut être condensée avec le phénol surtout avec les crésols extraits de son propre goudron. Fischer, Horn & Kuster (Brennst. Chem. 13, 468, 1932) transforment la lignine à l'aide de phénol en masse plastique. D'autres travaux sont ceux de Harris, Ohns (Brev. amér. 1917038 ; 1961568) de Kusnetzow, Speranshaya, Philipps, Weine (Ind. and Eng. Chem. 23, 286, 1931). Ces derniers auteurs ont obtenu des résines synthétiques avec la lignine et les amines aromatiques ou le furfurol. En présence

de catalyseurs basiques les masses obtenues sont fusibles et solubles, tandis qu'en présence d'acides les produits de réaction sont infusibles et insolubles. Crepaz & Bertolini (Kunstst. 31, 45, 1941) préparent des masses plastiques en partant de lignine, phénol et formol, de lignine et aniline et de lignine, aniline et formol.

La lignine source de vanilline.

Les essais pour établir la constitution de la lignine ont permis de trouver la vanilline parmi les produits de dégradation. La lignine et son acide sulfonique peuvent devenir une source intéressante pour la réalisation industrielle de cette transformation. Nous citerons les procédés de Tomlisen, Schultz, Kurschner (J. Prakt. Chem. 118, 238, 1928) Freudenberg, Lautsch, Acker (Ber. 74, 1400, 1941), Lautsch, Plankenhorn, Klink (Ztschr. f. angew. Chem. 53, 450, 1940).

La lignine pour l'hydrolyse.

L'hydrolyse de la lignine avec de l'eau de chlore nous donne de l'alcool méthylique avec un rendement de l'ordre de 6 %.

La lignine comme détersifs et émulsifiants.

La lignine surtout sous forme d'acide ligninesulfonique peut servir à la préparation de détersifs et d'agents de mouillage et d'émulsions. Les lessives sulfitiques entrent depuis de longues années dans la composition d'huile pour le travail des métaux et de graisses consistantes.

La lignine pour la préparation de charbons actifs.

La lignine obtenue par traitement acide et surchauffée à haute pression nous permet d'obtenir un corps ne contenant ni cendres ni goudron et possédant une grande porosité. La présence de goudron dans un charbon rend l'activation difficile, car selon Moureu il se forme des phénols qui sont des antioxydants et la cause du phénomène de désorption. Les charbons actifs préparés à partir de lignine sont utilisés dans les masques à gaz.

La lignine agglomérée.

L'agglomération de la lignine permet non seulement l'obtenir des combustibles pour gazogènes, mais aussi des matériaux de construction aussi durs que le bois. Le mélange ciment et ligninesulfonate donne du béton plastique.

CHAPITRE IV

LES ACIDES HUMIQUES

Une grande partie de la tourbe est constituée par les acides humiques. Parmi les nombreuses définitions nous citerons celles de Sven Oden (Die Huminsäuren 1919). Cet auteur considère comme acides humiques les substances colorées brun clair à brun foncé de constitution inconnue formées par la décomposition de matières organiques. Elles peuvent être séparées par les alcalis et précipitées par les acides minéraux et comprennent trois groupes :

les acides fulviques solubles dans l'eau ;

les acides hymatomélaniques solubles dans l'alcool ;

les acides humiques proprement dits.

Les deux premiers groupes peuvent être considérés comme des produits de dégradation des acides humiques proprement dits. Les acides fulviques se forment par oxydation et ne possèdent plus les propriétés des acides originaux. Nous considérons inexact de définir les matières humiques comme résultats de la décomposition de matières organiques ; nous préférons faire une différence entre les acides humiques naturels formés par humification et ayant une origine végétale et les acides artificiels que nous appellerons acides huminoïdes ou humoïdes. Schneider parle d'acides de l'humus, d'acides humiques et de produits ressemblant à ces derniers (Ges. Abhandlg. z. Kenntn. d. Kohle t. 3, 164, 1919), Erd-

mann (Ztsch. f. angew. Chem. 34, 53, 1921), d'acides solubles dans le carbonate de soude chaud, Jonas (Ztschr. f. angew. Chem. 34, 289, 1921) de matières humiques résultant de l'humification ou obtenues par transformation chimique. Hoffmann (Chem. Ztg. 64, 429, 1940 ; Brennst. Chemie 22, 8, 1941) considère comme matières humiques les substances insolubles dans le bromure d'acétyle. A cette classification nous pouvons ajouter qu'une séparation d'acide humique et de lignine n'est pas possible par le bromure d'acétyle, car ces deux corps sont solubles après un contact prolongé avec le solvant. Nous mentionnerons que les termes acides ulmiques, sacculmiques, géïques, acides de l'humus sont des synonymes d'acides humiques.

On peut se demander si les acides extraits par les alcalis, le carbonate de soude, l'ammoniaque et précipités par l'acide sont les mêmes que dans la tourbe. Hoering (Moornutz. & Torfverwertg. 251, 1915) a déjà signalé que les acides humiques s'oxydent rapidement à l'air. Fischer & Schrader se rangent à l'opinion de cet auteur et proposent d'appeler protohumiques les acides se trouvant initialement dans les combustibles solides.

Les acides humiques se sont principalement formés à partir de la lignine. Lorsqu'on traite du bois en présence de carbonate de soude, il se forme une solution brune qui par addition d'acides minéraux libère des acides. Nous avons constaté que la lignine extraite d'une tourbe donne non seulement des acides en la traitant sous pression en présence d'alcalis, mais aussi à pression ordinaire. Cette constatation nous a été très utile pour l'élaboration des méthodes de séparation des constituants de la tourbe. Quoique la transformation de la lignine au laboratoire ne se rapproche pas de l'humification dans la nature, on peut la considérer comme la principale source des acides. Pour appuyer cette hypothèse de formation on peut signaler (Jodl, Brennst. Ch. 28, 78, 1941) :

1.) la teneur en lignine des plantes est tellement considérable qu'elle peut être la matière mère des acides ;

2.) la lignine offre aux réactifs chimiques une plus grande résistance que la cellulose ;

3.) il n'existe aucune relation entre la cellulose et les acides humiques. Par contre il y a un rapport avec la lignine ;

4.) la comparaison entre les acides humoïdes de phé-

nol et les acides naturels montre qu'ils sont apparentés tandis que les humoïdes de cellulose ont un noyau furanique ;

5.) les acides naturels et la lignine contiennent des groupes méthoxyle.

Bergius (Anwdg. hoh. Drucke b. chem. Vorgängen u. eine Nachbildg. des Entstehungsproz. d. Steinkohle 1913) a démontré par traitement de la cellulose sous pression en présence d'eau que les acides qui se forment ont une structure furanique. Nous pouvons donc admettre que la cellulose n'a pas joué le rôle le plus important pendant l'humification.

EXTRACTION DES ACIDES HUMIQUES NATURELS ET PRÉPARATION DES ACIDES HUMOIDES

Avant de séparer les acides, les tourbes doivent être privées de constituants solubles dans l'eau, des cires et résines, des pentosanes. L'extraction des acides peut se faire par des solutions basiques et des solvants organiques. On utilise des solutions d'alcalis à 5-10 %, de l'ammoniaque à 7-8 %. Cette façon d'opérer n'est pas exacte, car, comme nous l'avons déjà signalé, une partie de la lignine se transforme en acides humiques et aussi les humines (que nous n'avons pas encore rencontrées dans les échantillons analysés jusqu'aujourd'hui) sont solubilisées. Il n'est pas prouvé que les substances extraites par les alcalis et l'ammoniaque possèdent les mêmes propriétés. Cette considération nous explique les variations dans les résultats obtenus dans l'analyse des tourbes, variations qui deviennent très importantes en augmentant la concentration des solutions. L'étude de l'influence de la présence d'ions OH sur la lignine indiquée par Souci & Geis (Ber. 22, 25, 1941) conduit ces auteurs à recommander pour l'extraction des acides une solution de fluorure de sodium à 1 et 2 %. La séparation des acides humiques doit se faire avec des dissolutions salines ayant une alcalinité faible (pH d'une solution de soude à 2 % 13,4 ; pH d'une solution de fluorure de sodium à 2 % 7,3). Dans nos extractions nous avons essayé les solutions contenant des sels de sodium ou potassium des acides acétiques, oxalique, salicylique, tartrique, benzoïque, le phosphate disodique et le borax. La concentration variait de 1 à 5 %. Lorsqu'on travaille avec des concentrations plus fortes il se produit des coagulations et les filtrations deviennent impossibles. L'ex-

traction par les alcalis et l'ammoniaque est un traitement brutal pouvant modifier sensiblement la constitution, tandis qu'avec les solutions salines on obtient des acides protohumiques.

Les solutions employées et les modes opératoires seront décrits plus loin. La séparation avec des bases azotées comme l'ammoniaque, l'hexaméthylénetramine, la pyridine, la triéthanolamine, l'urée n'est pas à recommander, car les acides retiennent toujours de l'azote adsorbé. Comme solvants organiques on a essayé le dioxane additionné d'eau, les alcools éthylique et amylique en présence d'acide chlorhydrique, mais ces corps ont aussi une action dissolvante ou dégradante sur d'autres constituants : le dioxane réagit avec la lignine, l'acide chlorhydrique avec la cellulose.

Les acides humoïdes peuvent être préparés en partant des glucides, des phénols, de la lignine, des lessives sulfitiques et des dérivés du furane.

Humoïdes des glucides

Il existe un grand nombre de travaux sur la préparation de produits humoïdes à partir des glucides. Nous citerons Berzelius (Lehrbuch d. Chem. 389, 393, 405, 1839), Conrad & Gutzeit (Ber. 18, 440, 1885 ; 19, 2576, 1886), Berthelot (C. R. 112, 918, 1891 ; 123, 571, 1896), Ehrenberg (Chem. Ztg. 1157, 1910), Jonas (Brennst. Chem. 2, 217, 1921), Eller (Liebigs Ann. 123, 145, 148, 174, 1923), Marcusson (Ztschr. f. angew. Chem. 37, 918, 1924 ; 58, 2501, 1925), Burian (Brennst. Chem. 6, 52, 1925), Fuchs & Leopold (Brennst. Chem. 8, 73, 101, 1927), Bergius (Naturwissensch. 16, 1, 1928), Berl & Schmidt (Liebigs. Ann. 461, 219, 1928), Fuchs (Brennst. Chem. 9, 400, 1928). En traitant les glucides avec de l'acide ou de l'alcali ou par des agents déshydratants à température élevée on obtient des humoïdes qui diffèrent des produits naturels par leur solubilité. En général ils sont peu solubles ou insolubles dans les alcalis et se rapprochent plutôt des humines. Berthelot avait déjà mentionné que les humoïdes préparés à partir de glucose et d'acide chlorhydrique ne se solubilisaient dans les alcalis qu'après traitement par des oxydants.

Lorsqu'on fait réagir de l'acide sur la cellulose, il se produit d'abord une hydrolyse. Le glucose formé est

alors transformé en humoïdes. Pour les acides obtenus à partir des glucides on admet une structure furanique. Il est connu que la cellulose et les sucres peuvent donner des dérivés du furane avec les acides concentrés. D'ailleurs Fischer & Schrader (Brennst. Chem. 3, 5, 1922) ont comparé les différents acides humoïdes. Ils concluent à la structure aromatique des produits naturels et à la nature furanique des humoïdes de glucides.

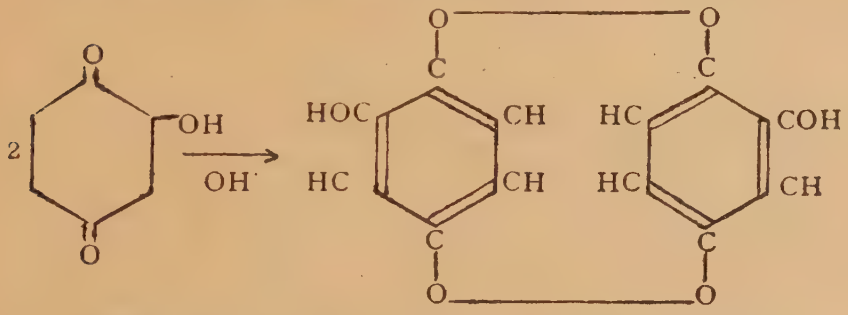
Les composés obtenus à partir des sucres ont une solubilité différente dans le bromure d'acétyle : l'humoïde du saccharose est presque insoluble, celui du glucose et du lactose sont solubles à raison de 50 à 75 %. La solubilité dans le bromure d'acétyle ne constitue donc pas une propriété caractéristique des acides humiques. Les différences de solubilité dans les alcalis et le bromure d'acétyle s'opposent à la conclusion de Eller selon laquelle ces 3 composés cités auraient des propriétés identiques.

Les travaux de Bergius déjà mentionnés avaient pour but de démontrer que la cellulose pouvait être la matière mère des combustibles minéraux solides. Si l'on considère d'une part que les recherches ont été exécutées à des températures de 250 à 340° sous pression, d'autre part, que la cellulose dans la nature est soumise à l'action destructive des microorganismes, même en couches profondes, il apparaît peu probable qu'elle ait pu fournir des quantités importantes d'acides humiques. En dehors de ces observations il faut ajouter que Bergius a démontré la structure furanique de ses humoïdes.

Humoïdes de phénols

Lorsqu'on abandonne les phénols en milieu alcalin au repos à l'air, il se produit une oxydation qui est caractérisée par une coloration brune de la solution alcaline. Ce sont surtout les phénols plurivalents avec les groupes hydroxyles en position ortho et para comme la pyrocatéchine, l'hydroquinone, le pyrogallol et l'oxyhydroquinone qui s'oxydent facilement, tandis que le phénol, les crésols, la résorcine, la phloroglucine sont plus résistants. On peut transformer ces derniers en humoïdes avec du persulfate de potasse et du peroxyde d'hydrogène. Pendant l'oxydation on peut observer des couleurs intermédiaires p. ex. les solutions alcalines de pyrocatéchine se teintent d'abord en vert, celles de phénol

en bleu-violet. On peut observer les mêmes teintes par l'action du chlorure ferrique. Eller & Koch (Brennst. Chem. 1, 5, 1920 ; Brennst. Chem. 2, 129, 1921 ; 3, 49, 1922 ; Ber. 53, 1469, 1921) voulaient apporter la preuve que leurs humoïdes préparés avec de la pyrocatéchine, de la quinone et de l'hydroquinone ayant la composition $(C^6H^4O^3)x$ étaient identiques aux acides naturels et possédaient un caractère aromatique. Ils pouvaient être dérivés d'une benzoquinone possédant un hydroxyle. Deux molécules d'oxyquinone se polymérisent en présence d'alcali selon le schéma :



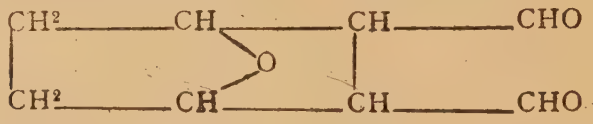
Jodl (Brennst. Chem. 20, p. 89, 1939) fait remarquer que les acides humoïdes d'hydroquinone et de pyrocatéchine ne sont pas identiques quoiqu'ils possèdent la même formule et présentent le même aspect. La dissolution de l'humoïde de l'hydroquinone dans le fluorure de sodium se fait facilement, elle est colorée brun foncé, celle de l'humoïde de la pyrocatéchine se fait difficilement, elle est colorée jaune-brun. Ces corps sont solubles dans le bromure d'acétyle.

Humoïdes de lignine

Lorsqu'on prépare la cellulose par le procédé à la soude, la lignine passe en solution, tandis que la cellulose reste inattaquée. En acidulant la solution alcaline on peut séparer des acides humiques. Nous possédons ainsi une nouvelle preuve pour la formation des acides à partir de la lignine. Nous avons déjà signalé les travaux de Jonas, Fischer & Schrader, Fischer & Tropsch qui avaient préparé des acides humiques à partir de lignine. Ces humoïdes ressemblent beaucoup aux produits naturels mais se différencient par leur teneur en groupes méthoxyle. Aussi les acides ligninesulfoniques peuvent donner avec un excès d'alcali des acides humiques.

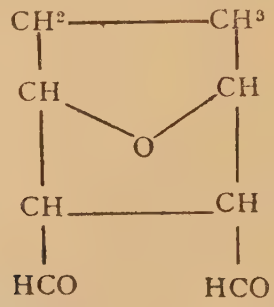
Humoïdes des dérivés furaniques

Marcusson (Ber. 54, 545, 1921 ; Ztsch. f. angew. Chem. 34, 438, 1921) avait préparé des acides humiques en faisant réagir de l'acide chlorhydrique sur du furane. Ces travaux étaient importants, car ils auraient pu nous apporter la preuve que la cellulose était la matière mère des acides humiques. Le corps contenant des groupes aldéhydes qui par polymérisation et ensuite par fusion alcaline donnerait des acides aurait la formule



On peut expliquer cette formule de Marcusson de la façon suivante :

Nous mentionnerons que Harries avait déjà démontré que l'aldéhyde succinique pouvait se résinifier (Ber. 41, 255, 208, 1908). Par aldolisation de l'aldéhyde succinique on arrive à la formule de Marcusson



Les deux groupes CHO sont la cause de la formation de produits de polymérisation qui par fusion alcaline donnent des acides humiques. La possibilité d'obtenir des acides humiques à partir de cellulose est prouvée par Marcusson, mais ne peut être prise en considération ainsi qu'Eller le remarque (Brennst. Chem. 3, 49, 1922). La formation des acides humiques à partir de furane se

fait d'une façon contraire au processus naturel pendant l'humification. Dans la nature les acides représentent le produit primaire dans la transformation, d'après la théorie de Marcusson, ils sont les termes secondaires.

PROPRIETES CHIMIQUES

Le caractère acide.

La nature acide des acides humiques a été prouvée par la décomposition des carbonates, des phosphates, par le dégagement d'hydrogène en présence de fer, par la conductibilité électrique. Ces acides sont capables de provoquer l'inversion du saccharose. Mais on n'est pas d'accord pour attribuer l'acidité à des groupements phénoliques ou carboxyles. Les expériences faites par méthylation pour démontrer la présence des OH phénoliques et de COOH ne nous permettent pas de tirer des conclusions certaines. La présence de groupes carboxyles est possible, et la décomposition des carbonates, l'éthérification par l'alcool en présence d'acide chlorhydrique pourraient être citées comme preuves, mais elles sont insuffisantes. Certains auteurs considéraient aussi que le dégagement de CO^2 lorsqu'on chauffe à 250° était dû au carboxyle. Mais l'acide carbonique n'est pas nécessairement libéré par décarboxylation, puisque beaucoup du substances organiques à haut poids moléculaire fournissent par chauffage CO^2. L'acidité des phénols peut être influencée par la présence de groupements électronégatifs et les phénols polyvalents se dissolvent facilement dans le carbonate de soude. Les humoïdes de phénols préparés par Eller pouvaient aussi être éthérifiés par l'alcool en présence d'acide chlorhydrique.

Le pH des solutions d'acides humiques est de 3,5 à 4.

Action de l'eau.

L'ébullition prolongée est capable de décomposer les acides humiques. On peut déceler une libération de CO^2. A température élevée les acides humiques se transforment en humines.

Action des alcalis et alcalinoterreux.

Les acides humiques se dissolvent dans les hydroxydes de potasse, de soude, de lithium, dans le carbonate de soude et l'ammoniaque en formant des sels correspondants. L'ammoniac gazeux est absorbé avec dégagement de chaleur. Les combinaisons alcalines sont souvent so-

lubles dans l'alcool, mais elles sont précipitées par les solutions salines concentrées. Les sels des alcalinoterreux sont insolubles dans l'eau. Chauffés avec la potasse Demel (Ges. Abhdlg. z. Kenntn. d. Kohle t. 6, p. 196, 1923) a pu identifier dans le produit de la fusion de l'acide protocatéchique, Hoppe-Seyler (Ztschr. f. phys. Chem. 13, 66, 1889) des acides hymatomélanique, protocatéchique, formique, acétique, oxalique, de la pyrocatéchine et du méthane, Tropsch & Schellenberg (Ges. Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle t. 6, p. 191, 1923) en dehors des acides déjà cités, des acides isophtalique 1, 3, 5 oxyisophtalique et oxybenzoïque.

Action du chlore et du brome.

L'halogénation des acides humiques de la tourbe a été étudiée par Sostegni (Landw. Vers. Stat. 32, 9, 1885). Les substances résultant de la chloruration contenaient 32,2 % de chlore. En chlorant des dérivés humoïdes des sucres on obtenait des corps n'ayant que 25 % de Cl. L'auteur conclut donc que ces deux classes d'acides humiques ne sont pas identiques. Eller (loc. cit.) attribue aux acides chlorhumiques la formule $C^{10}H^5O^6Cl^5$. Dans les produits de réaction il a pu en outre déceler une petite quantité de chloranile. Simek (Brennst. Chem. 9, 383, 1928) part d'une suspension d'acides humiques dans l'eau. L'analyse révèle la présence de 7,44 % de Cl et de 7,66 % de groupes carbonyle. Il attribue la teneur élevée en carbonyle à une oxydation pendant la chloruration. Tropsch & Schellenberg (Ges. Abhdlg. z. Kenntn. der Kohle t. 6, 244, 1923) ont fait réagir le brome sur les acides humiques. Ces derniers auteurs ont non seulement déterminé la quantité de brome consommé mais aussi constaté s'il s'agit de substitution ou d'addition en tenant compte de HBr formé pendant la réaction.

L'eau à l'ébullition décompose les acides halogénés avec dégagement de CO^2 (Eller, Meyer, Saenger, Liebigs Ann. 431, 162, 1923). Avec des solutions concentrées d'alcali la transformation est immédiate.

Action des acides minéraux.

L'acide chlorhydrique dilué n'a pas d'action, mais par ébullition prolongée les acides humiques accusent une augmentation de la teneur en carbone et une diminution de la teneur en hydrogène. Avec les acides concentrés à froid, il résulte des corps conservant leur solubilité dans

les alcalis, se dissolvant dans l'alcool (acides hymatomélaniques), mais devenant insolubles à température élevée. Tropsch & Schellenberg (loc. cit.) admettent une condensation.

Par l'acide sulfurique dilué, les acides humiques perdent des groupes acétyle et formyle. Par chauffage il y a élimination d'acides volatils. L'acide concentré conduit aux mêmes phénomènes que ceux observés pour l'acide chlorhydrique concentré.

L'acide nitrique dilué ne dissout qu'incomplètement les acides humiques. Par l'acide concentré il y a oxydation et selon Hoering (Moornutzg. & Torfverw. p. 252) formation d'un corps ayant le caractère des tannins. Mais on a reconnu que si l'on précipite avec de l'éther on obtient un produit nitré. L'acide nitrohumique est amorphe de couleur brune, soluble dans l'eau et l'alcool. Sa formation a été confirmée par Fischer & Schrader (Brennst. Chem. 2, 218, 1921). Eller, Meyer & Saenger donnent aux produits de nitration la formule $(C^{12} H^7 O^6 N O^2)x$ (Liebigs Ann. Chem. 431, 162, 1923). Ils essayèrent en vain de réduire ces substances en milieu acétique avec du fer ou du zinc, mais en milieu alcalin avec le zinc et l'aluminium, avec l'amalgame de sodium ou par voie électrochimique la réduction est possible. Aussi bien les acides nitrohumiques tels quels, que les acides réduits peuvent être copulés avec des sels de diazonium pour donner des colorants. Tropsch & Schellenberg (Ges. Adhdlg. z. Kenntn. d. Kohle t. 6, p. 214, 1923) ont isolé à côté d'acides nitrohumiques un corps cristallisé le trinitrodioxybenzène. Simek (Brennst. Chem. 9, 384, 1928) donne des résultats de l'analyse élémentaire d'une substance qu'il considère comme un trinitrodioxybenzène impur :

teneur en carbone. . . .	31,97 %
» » hydrogène. . .	3,28 %
» » azote.	23,05 %

Action des oxydants.

L'oxygène sec ne produit aucune oxydation des acides humiques. Par contre l'oxygène humide donne naissance à du CO^2. En présence d'alcali l'oxydation est prononcée. Aussi l'ozone réagit fortement. Bandenbacher (Braunkohle 20, 469, 1921) est d'avis qu'il se forme des peroxydes.

En appliquant le procédé de dégradation de la lignine

aux acides humiques, c'est-à-dire en bloquant les hydroxyles phénoliques on arrive à séparer de la vanilline, mais le rendement ne dépasse pas quelques centièmes de %.

Sels des acides humiques.

Les sels alcalins des acides humiques se dissolvent facilement dans l'eau, mais ils sont précipités par les solutions salines concentrées. Les humates alcalinoterreux et des métaux lourds sont insolubles dans l'eau. La formation de ces sels peut se faire de différentes façons. On peut, par exemple, précipiter les acides humiques par de l'hydroxyde de calcium ou faire réagir du chlorure de calcium sur les sels alcalins. En abandonnant les sels alcalinoterreux à l'air, ils se décomposent en formant du carbonate et de l'humate acide. Detmer (Landw. Vers. Stat. 14, 248, 1871) mentionne aussi des sels doubles obtenus en ajoutant à de l'humate d'ammonium du nitrate d'argent, du chlorure ferrique ou du chlorure de calcium.

Fuchs a découvert que les sels des acides humiques présentent un caractère analogue aux permutites, c'est-à-dire qu'en présence de solutions salines ils échangent leurs bases. Cette propriété a été même utilisée par l'auteur pour la détermination des humates. (Brennst. Chem. 8, 337, 1927). En agitant une suspension de sulfate de baryum avec des acides humiques libres on peut démontrer dans le filtrat la présence d'acide sulfurique.

COMPARAISON ENTRE LES ACIDES HUMIQUES NATURELS ET LES ACIDES HUMOIDES

Tandis que les acides naturels et humoïdes obtenus à partir de phénol présentent certaines analogies, ceux provenant des glucides occupent une place particulière :

a) *Acides naturels et acides humoïdes de phénols.*

Eller & Koch (Brennst. Chem. 1, 72, 1920) ont comparé les humoïdes préparés par oxydation de phénol avec les acides naturels. En ce qui concerne la teneur en carbone ces auteurs indiquent 58,1 %. Par nitration des dérivés de l'hydroquinone et des produits naturels Eller obtient des produits bruns ayant la formule sommaire $(C^{12} H^7 O^6 NO^2)x$. Par chloruration, ces mêmes acides donnent un corps jaune ayant la composition $(C^{10} H^5 O^6 Cl^5)x$. Ces résultats nous conduisent à l'hypothèse que ces substances peuvent avoir à la base un corps analo-

gue. Une différence consiste dans les teneurs en groupes méthoxyle et en azote. Or, cette dernière propriété peut être expliquée par la présence de protéines pendant la formation. K. Simon ne considère comme acides humiques, que les substances qui possèdent une certaine solubilité dans une solution de fluorure de sodium à 1 % et qui résistent pendant plusieurs jours à l'action du bromure d'acétyle à 40-50°. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. Düngung, Bodenkunde, Abt. A, 14, 252, 1929 ; Abt. A 18, 323, 1930 ; Abt. A 27, 129, 1933 ; Abt. A 34, 144, 1934 ; Abt. A 39, 1, 1935 ; 1.257, 1936). Jodl (Brennst. Chem. 20, 87, 1939) a étudié la solubilité des acides humoïdes de phénol. Vis-à-vis du fluorure de sodium et des alcalis ils se comportent comme les produits naturels, mais diffèrent des caractéristiques fixées par Simon par leur solubilité partielle dans le bromure d'acétyle. Nous devons remarquer que les acides hymatomélaniques ont des propriétés analogues. Les acides naturels et les humoïdes de phénol réduisent les solutions de Fehling et de sels d'argent et possèdent les propriétés des tannins. En résumé, on peut dire que les humoïdes des phénols et les acides naturels présentent beaucoup d'analogie. Les différences peuvent être attribuées au nombre de radicaux différents parmi lesquels les hydroxyles phénoliques jouent un rôle.

b) *Acides humiques naturels, humoïdes de phénol et glucides.*

Fischer & Schrader (Brennst. Chem. 3, 5, 1922) ont trouvé que les humoïdes de glucides soumis à l'oxydation sous pression ne fournissent principalement que des acides furanecarboniques et seulement très peu de produits aromatiques acides. Ces humoïdes donnent à l'analyse élémentaire plus d'hydrogène que les acides naturels et phénols-humiques. Ils sont peu solubles dans l'alcool, presque insolubles dans le bromure d'acétyle, chauffés avec la phénylsemicarbazide ils ne dégagent pas d'azote contrairement aux autres acides. Les actions de l'acide nitrique et du chlore sont caractéristiques. Les humoïdes de glucides donnent avec l'acide nitrique concentré, à froid et à chaud, et l'acide dilué chaud des dérivés nitrés qui diffèrent par leur composition élémentaire. $(C^{21}H^{21}O^{14}N^{2})x$. Ils ne sont pas considérés comme produits nitrés proprement dits, aussi la solubilité n'est pas la même. Les humoïdes de glucides sont plus difficilement solubles dans l'eau et l'alcool. Les dérivés chlorés con-

tiennent plus d'hydrogène et moins de chlore ($C^{21}H^{21}O^{13}Cl^4$)x, ils se dissolvent difficilement dans l'alcool, sont insolubles dans l'éther et le phénol contrairement aux produits chlorés des autres acides ($C^{10}H^5O^6Cl^5$)x. En les portant à l'ébullition avec de l'eau, ils sont stables tandis que les acides chlorhumiques et phénolchlorhumiques se décomposent avec dégagement de CO^2 (Eller, Mayer, Saenger, Liebigs Ann. 431, 162, 1923); avec des solutions concentrées d'alcali les produits naturels et les humoïdes de phénol se transforment immédiatement. Dans les 2 tableaux suivants nous indiquerons les propriétés des dérivés nitrés et chlorés. (Jodl Brennst, Chem. 22, 219, 1941).

Produits nitrés

ACIDES HUMIQUES

	de glucides	naturels	de phénols
Teneur en carbone.....	48,0 %	49,1 %	49 1 %
» » hydrogène.	4,0 %	2,4 %	2,4 %
» » azote.....	5,3 %	4,8 %	4,8 %
Formule.....	$(C^{21}H^{21}O^{14}N^2)x$	$(C^{12}H^7O^6NO^2)x$	$(C^{12}H^7O^6NO^2)x$
Solubilité H^2O.....	diffic. sol.	facil. sol.	facil. sol.
Solubilité dans l'alcool.....	» »	» »	« «
Oxydabilité.....	diffic. oxyd.	facil. oxyd.	facil. oxyd.

Produits chlorés

ACIDES HUMIQUES

	de glucides	naturels	de phénols
Teneur en carbone.....	48,5 %	30 1 %	33,1 %
» » hydrogène.	3,4 %	1,5 %	1,7 %
» » chlore.....	22,8 %	44,5 %	42,3 %
Formule.....	$(C^{21}H^{21}O^{13}Cl^4)x$	$(C^{10}H^5O^6Cl^5)x$	$(C^{10}H^5O^6Cl^5)x$

Malgré les différences signalées il existe toute une série d'analogies entre ces 3 groupes d'acides. Ils se présentent sous forme de substances brunes ne possédant pas de point de fusion et se décomposant par chauffage. Ils possèdent des propriétés tannantes, un pouvoir réducteur et sont capables de copuler avec les sels de diazonium. Selon Schmidt & Atterer (Ber. 60, 1671, 1927) ils donnent de l'acide maléique par oxydation avec le bioxyde de chlore. On peut déceler des groupes carbonyles. Les différences entre les propriétés chimiques peuvent être expliquées par le fait que les humoïdes de glucides sont constitués par des cycles furaniques ou

pyraniques tandis que les produits naturels et les humoïdes de phénol contiennent des cycles isocycliques.

COMPOSITION ET CONSTITUTION DES ACIDES HUMIQUES

Une composition élémentaire des acides humiques a déjà été indiquée en 1867 par Thénard (Jahresber. u. d. Fortschr. der Chem. p. 878, 1867) :

teneur en carbone.	60 %
» » oxygène	36 %
» » hydrogène.	4 %

Certains auteurs mentionnent aussi la présence d'azote.

Aujourd'hui on sait que l'azote provient de produits de dégradation des protéines. Les formules différentes peuvent être expliquées par le mode de préparation et les impuretés qu'il est difficile de séparer. Les premiers travaux étaient exécutés sur des acides extraits à l'alcali. Nous savons que les acides des tourbes possèdent selon l'âge des teneurs différentes en $O\,CH^3$ et il est aussi possible que par le traitement alcalin il y ait eu libération de groupes méthoxyle. Les acides obtenus par les solutions salines, qui doivent correspondre aux acides protohumiques, donnent à l'analyse élémentaire :

teneur en carbone.	56,2 à 57,6 %
» » hydrogène	3,6 à 3,9 %
» » oxygène.	32,9 à 35,4 %

Le poids équivalent peut être déterminé par des titrages. Sa valeur selon Sven Oden est 340. Par détermination de la conductibilité électrique on arrive à 339. Le poids moléculaire ne peut être calculé par les méthodes habituelles à cause de la nature colloïdale des acides. C'est pour cela qu'une valeur approximative a été fixée à l'aide de la basicité et du poids équivalent. Sven Oden donne pour le poids moléculaire le chiffre de 1350. Par la mesure de la pression osmotique on déduit des valeurs de 2350 à 2370. La même méthode appliquée aux humates de soude fournit la valeur de 1340 (Samec Colloïdztschr. 51, 96, 1930), aux acides extraits de la tourbe 1200 à 1350 (Arnold, Lowy, Thiessen, Bur. of. Mines, Rep. Inwest. 3258, 1934). W. Fuchs (Brennst. Chem. 9, 178, 1928) utilisa les acides nitrohumiques dissous dans des solvants organiques et trouva pour le poids moléculaire 1260.

Parmi les preuves de la présence de groupes hydroxyles phénoliques cités par Jodl (Brennst. Chem. 22, 78, 1941) nous signalerons les faits suivants :

1.) les acides humoïdes de phénols préparés selon Eller & Koch par oxydation alcaline à l'air, ont des propriétés analogues aux produits naturels. Ces auteurs leur donnent la formule $(C^6H^4O^3)x$ et les considèrent comme dérivés de l'oxyquinone. Schellenberg & Tropsch ont obtenu, en faisant réagir l'acide concentré, un corps cristallisé possédant les propriétés de l'hexanitrorésorcine. On peut aussi admettre la nature phénolique des produits naturels en considérant qu'ils se sont formés à partir de la lignine qui contient des groupes méthoxyle. Pendant la dégradation les hydroxyles méthylés sont décomposés ;

2.) la propriété de copuler avec les sels de diazonium ;

3.) les acides humiques peuvent être méthylés et acylés ;

4.) le pouvoir réducteur peut être dû à la présence de groupements phénoliques ;

5.) les propriétés tannantes. On sait que le pouvoir tannant est obtenu par des corps à haut poids moléculaire contenant plusieurs groupes d'hydroxyles phénoliques (Jodl, Brennst. Chem. 22, 78, 1941).

En faisant réagir la phénylhydrazine sur les corps naturels on obtient des produits de condensation colorés en brun (Leopold Brennst. Chem. 9, 215, 1928). Les dosages quantitatifs des groupes carbonyles nous donnent des valeurs de 2,5 à 5 %.

La présence de groupes hydroxyles peut être démontrée par la préparation d'un dérivé acétylé contenant 30 % d'acide acétique. Si l'on prend la formule de Eller on devrait trouver un produit avec 36, 14 % d'acide acétique.

Schmidt & Atterer (Ber. 60, 1671, 1927) avaient oxydé des acides naturels, des humoïdes de phénol et de glucide par le bioxyde de chlore et obtenu l'acide maléique comme le donnait aussi l'oxydation de la quinone ou du furfurol. Ces expériences conduisent à l'hypothèse que dans les produits naturels il existe les groupements

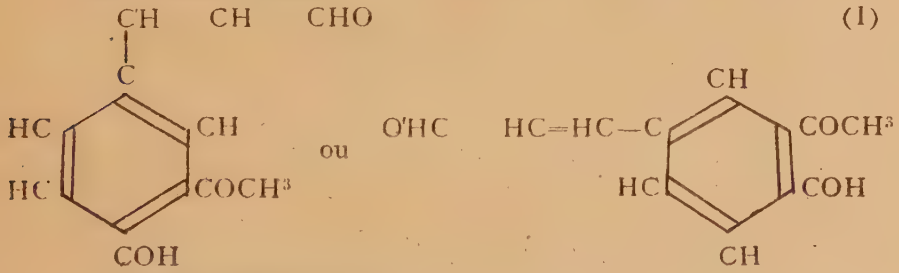
$$C.CH=CH.C \text{ ou } C=CH.CH=C.$$

La nature d'une grande partie de l'oxygène ne peut être déterminée. On pourrait admettre dans les acides naturels et les humoïdes de phénols que les noyaux benzéniques sont réunis entre eux par des ponts d'oxygène.

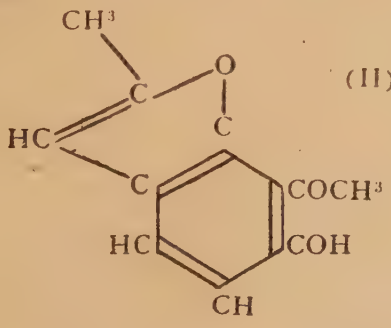
En résumé on peut dire que nous sommes probable-

ment en présence d'oxyquinone polymères. Le point de départ de la polymérisation serait à rechercher dans l'oxygène quinoïde du groupe carbonyle. Si l'on admet que, pendant la carbonisation, les groupes carbonyles se transforment en pont d'exygène, on peut expliquer les résultats faibles des dosages de groupes CO. La formation des humoïdes de phénol peut être considérée comme une oxydation et polymérisation. Selon Eller (Ber. 53, 1460, 1920 ; Brennst. Chem. 2, 129, 1921) les quinones représentent les termes intermédiaires pendant l'oxydation alcaline des polyoxybenzènes. Pour appuyer cette hypothèse nous citerons qu'on obtient les mêmes produits en partant de quinone et d'hydroquinone. Les quinones formées donnent des oxyquinones qui sont instables et fournissent des acides humiques. Reinders & Dingemanns (Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas, 53, 209, 1934) partagent le même avis. Nous supposons une formation analogue pour les acides naturels en partant de la lignine de structure cyclique et contenant des groupes hydroxyles. Il y a oxydation et polymérisation.

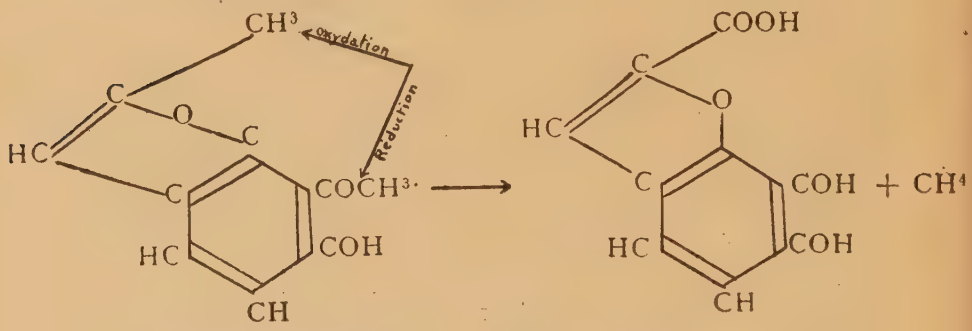
Dans le chapitre traitant de la lignine nous avons mentionné que Klason considérait l'aldéhyde conifé-rylique comme élément constitutif de la lignine



Cette dernière structure peut donner un corps à formule furanique

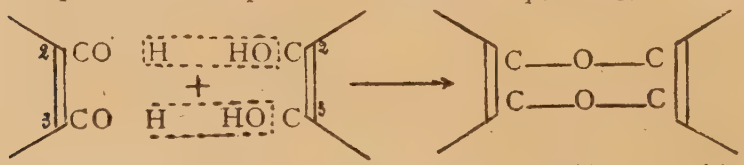


Si l'on part de cette formule pour la lignine, il est probable, d'après Eller (Ber. 53, 1469, 1920) : Brennst. Chem. 2, 129, 1921 ; Liebigs Ann. 431, 133, 1921 ; 442, 160, 1925) que la transformation en acide humique a lieu par oxydation de O-diphénols avec formation d'une structure oxyquinoïdique. Nous citerons en faveur de cette hypothèse les travaux de Svén Oden & Melin (Intern. Mitt. f. Bodenkunde 9, 405, 1919) qui ont obtenu en traitant les tourbières avec de l'eau saturée d'oxygène ou en les aérant une augmentation de l'intensité de l'humification. La lignine subirait une oxydation et une réduction III

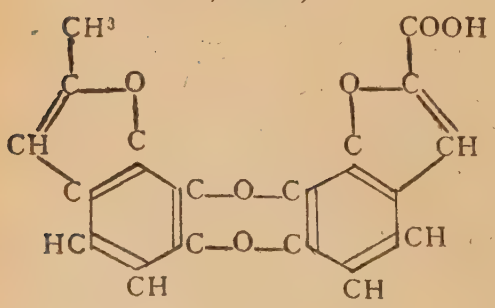


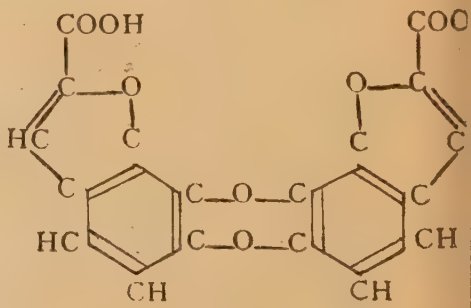
Le méthane se rencontre dans les couches profondes des tourbières.

Les deux groupes hydroxyles surtout en milieu oxydant sont peu stables et passent en structure quinoïde.



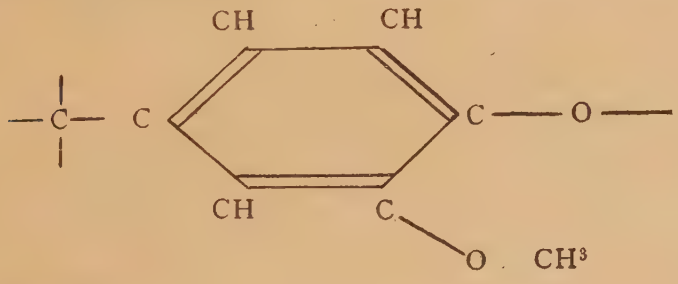
D'après ces formules de Klason, les différents acides humiques seraient composés par les groupes I, II, III. L'acide lignohumique aurait la formule brute $C^{17}H^{9}O^{4}COOH$ un poids équivalent de 320, tandis que l'acide sans lignine donnerait 351 en le supposant monobasique et 175 bibasique. (Sven Oden & Lindberg, Brennst. Ch. 7, 165, 1926).





Sven Oden & Lindberg (Brennst. Chem. 165, 1926) ont fait remarquer que la teneur en hydrogène des acides synthétiques était plus faible que dans les produits naturels. On pourrait expliquer ce fait de la manière suivante : les produits naturels retiennent de l'eau qu'il est difficile d'enlever par séchage. Ils peuvent aussi être souillés par des acides pectiques qui accusent une forte teneur en hydrogène (5,8 %) et une faible teneur en carbone (38 %). D'après les formules de Klason on peut concevoir que selon le degré d'oxydation et la quantité de méthane libéré il peut exister dans la tourbe une série de produits intermédiaires. Un autre facteur que nous signalerons c'est l'augmentation de la teneur en carbone dans les tourbes anciennes et la diminution des groupes méthoxyle.

En bloquant les hydroxyles phénoliques des acides humiques par méthylation et en soumettant le produit obtenu à l'oxydation, on obtient de la vanilline. La présence du groupement



est probable.

ANALYSE DES ACIDES HUMIQUES

Recherche qualitative

La recherche qualitative est faite d'après Sprengel (Kastner's Archiv f. d. gesamte Naturlehre VIII, p. 145) avec une solution de sels d'or. Les acides humiques en solution aqueuse jusqu'à une dilution 1 : 10000 donnent une coloration rouge pourpre due à la réduction de sels d'or. Aschan (Zentrbl. I, p. 1146, 1907) caractérise les acides par précipitation avec du chlorure ferrique. Ces réactions ne sont pas caractéristiques, le pouvoir réducteur est une propriété commune à beaucoup d'autres substances organiques. On peut dire qu'une réaction spécifique des acides humiques n'existe pas.

Recherche quantitative

La colorimétrie des solutions alcalines ne peut être employée pour le dosage. Par l'action des alcalis, il y a non seulement dissolution, mais décomposition d'autres corps, par exemple de la lignine. Il a aussi été impossible de trouver une solution standard de comparaison. Aschmann & Faber (Zent. Bl. 1, 543, 1899), Biehler & Aso (Zentr. Bl. II, p. 895, 1901), Istscherekow (Zentr. Bl. II, 559, 1904), Hutin (Zentr. Bl. I, p. 422, 1914) ont proposé d'utiliser le pouvoir réducteur et de titrer avec une solution de permanganate de potassium. Une méthode iodométrique, qui consiste à libérer de l'iode dans l'iodate de potassium, a été indiquée par Baumann & Gully (Ztschr. f. org. Chem. 22, 537, 1909). Albert (Ztschr. f. org. Chemie 22, 536, 1909) fait réagir les acides sur du phosphate de lithium et détermine l'acide phosphorique libéré. Bornträger (Chem. Ztg. 20, 223, 1893) mesure l'acide carbonique dégagé du carbonate de calcium par les acides humiques. Des méthodes analogues ont été proposées par Tacke (Zentr. Bl. 1, 721, 1897) & Suchting (Zentr. Bl. 1, 760, 1908). Van Schermbeck (Zentr. Bl. II, 624, 1907) recommande de titrer l'extrait alcoolique avec de la potasse, mais à l'exception des acides hymatomélaniques, les acides humiques ne sont pas solubles dans l'alcool. Le titrage avec de l'eau de baryte peut être employé, tandis qu'avec les alcalis les résultats sont moins précis à cause de l'hydrolyse des humates alcalins.

La séparation des acides humiques présente beaucoup de difficultés car les filtrations sont longues et les creusets filtrants risquent de se boucher. Nous avions d'abord utilisé l'extraction par la soude à 1 %. Les résultats obtenus n'étaient pas constants. Ces variations étaient non seulement dues à une action dissolvante mais aussi à une action destructive de l'alcali, de sorte que la composition de la tourbe était modifiée. Par précipitation de l'extrait avec de l'acide chlorhydrique on ne pouvait obtenir une concordance entre la perte de poids de l'échantillon et le poids des produits acides séparés. Le traitement par l'ammoniaque de 2 à 8 % n'a pas donné de résultat meilleur. Nous avions choisi cette concentration pour éviter une action de l'ammoniaque sur la lignine. Par la suite nous avons remplacé l'alcali et l'ammoniaque par le carbonate de sodium. On ne peut obtenir une concordance avec la perte de poids et

les produits séparés de l'extrait. Les causes de cette discordance ont été recherchées. Si, l'on examine la solution chlorhydrique obtenue après la séparation des acides, on constate qu'elle est colorée en jaune. En évaporant à sec au bain-marie on obtient un résidu duquel on peut séparer avec l'alcool des acides hymatomélaniques. Il y a donc eu dégradation des acides humiques. On arrive au même résultat par traitement des acides humiques avec de petites quantités de permanganate de potassium, de peroxyde d'hydrogène, d'acide nitrique dilué. On peut dire que l'extraction par les alcalis, le carbonate de soude et l'ammoniaque peut devenir une cause d'erreur. La solubilité des acides subit des variations sous l'influence des ions OH (Souci & Geis, Brennst. Chem. 22, 25, 1941). Il est donc nécessaire d'avoir recours à des réactifs faiblement alcalins ou neutres. Dans le dernier cas, la dissolution s'explique par la permutation des cations. Comme solvants des acides on peut employer les solutions aqueuses d'une concentration de 1 à 2 % de sels alcalins d'acides organiques ou inorganiques faibles. Les concentrations plus fortes provoquent des coagulations. A côté du fluorure de sodium recommandé par Souci & Geis et de l'hexaméthylène tétramine en solution aqueuse de 6 à 6,5 % (Souci & Schmitt Brennst. Chem. 21, 1937) nous avons employé les sels de sodium, des acides oxalique, acétique, salicylique, borique, phosphorique, tartrique, citrique, benzoïque, sulfureux. Le détail du mode opératoire et les solvants que nous avons retenus pour l'analyse des tourbes sont décrits dans un chapitre ultérieur.

LES UTILISATIONS DES ACIDES HUMIQUES

Les utilisations des acides humiques sont nombreuses. Nous mentionnerons d'abord la fabrication d'engrais. Un aperçu sur leur valeur fertilisante a été donnée par Lieske, Thaer, Zadmard (Kolloïd-Beiheft 49, 315, 1939), Schachtenschubel (Kolloïd-Beiheft 51, 199, 1940).

Les acides humiques peuvent entrer dans la composition des couleurs à l'huile, à la chaux, à la colle. L'extrait alcalin teint le bois et colore le papier. Actuellement les acides humiques remplacent le caramel pour la coloration des pâtes alimentaires. Ces acides ont servi à la préparation de produits d'entretien et d'enduits très résistants. Dans la papeterie on a réalisé l'en-

collage du papier. Les propriétés tannantes ont été reconnues, et il existe des mélanges contenant à côté d'acides humiques de l'aldéhyde formique et de l'alun de chrome. A côté des produits naturels, on employait dans le tannage des acides traités au bisulfite ou à l'acide nitrique. Le but de ce traitement était la fabrication de substances ayant une plus grande solubilité dans l'eau que les produits naturels. Ces corps peuvent aussi trouver un emploi dans la préparation d'antitartre, dans la désulfuration du fer, dans la fabrication d'émulsions, d'agglomérés de combustibles solides ou matières pulvérulentes, de supports de catalyseurs, d'insecticides. Ces derniers contiennent de l'humate d'ammonium et du soufre ou représentent une émulsion de sulfure de carbone avec les humates.

Chapitre V

LES CIRES ET RÉSINES

Les cires et résines contenues dans les tourbes sont d'origine végétale et animale. Les résidus d'animaux subissent pendant l'humification une transformation profonde tandis que les cires ne montrent que de faibles variations. Connaissant la nature des plantes il devient facile de prévoir la composition et la quantité de cires et résines. Pendant l'humification il y a disparition d'une partie de la cellulose, de sorte qu'il se produit un enrichissement de ces substances. Pour la teneur en résines et cires des bois Muller (Ztschr. f. angew. Chem. 34, 53, 1921) indique :

hêtre.	0,41 %
aune.	0,87 %
chêne.	0,91 %
sapin.	0,97 %
bouleau.	1,14 %
saule..	1,23 %
peuplier.	1,37 %
épicéa.	1.63 %
tilleul	3,93 %

Pour les plantes formant la tourbe, nous avons réuni

quelques résultats d'extraction par l'éther (Strache-Lant, Kohlen-Chem. p. 139) :

	Teneur en cires et résines	
Carex caespitosa (laiche commune). . .	3.55 %	HOERING, Moorn. u. Torfverwertg. 193, 194, 195, 1935.
Eriophorum vaginatum (linaigrette des marais), ...	1.40 %	
Sphagnum palustre (sphaigne des marais).	3.00 %	
Andromeda polifolia (andromède à feuilles de polium).	4.76 %	
Empetrum nigrum (camarine noire). . .	9.94 %	MINSSEN, Mittl. d. Vereins z. Forderg. der Moorkultur 1907.
Calluna vulgaris (bruyère commune) (jeunes feuilles et pointes).	7.89 %	
Calluna vulgaris (branches).	2.07 %	
Calluna vulgaris sèche.	6.05 %	KELLGREN & MILSON. Biedermann's Zentr. bl. 451, 1898.
Erica tetralix (bruyère à 4 faces (jeunes pointes et fleurs).	10.59 %	MINSSEN, Mittlg. d. Vereins z. Fördg. der Moorkultur 1907.
Erica tetralix (branches).	2.21 %	
Erica tetralix (plantes entières). . . .	8.93 %	

SOLVANTS DES CIRES ET RÉSINES

Le rendement en cires et résines dépend du solvant employé. Comme solvants on peut utiliser : l'éther de pétrole, le benzène, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone, l'éther, le phénol.

On a aussi recommandé les mélanges éther-alcool, benzène-alcool. Le mélange benzène-alcool donne des rendements bien plus élevés en cires et en résines. Stadnikoff & Titow (Brennst. Chem. 9, 357, 1928) indiquent les résultats suivants :

Sphagnum et Eriophorum vaginatum (sphaigne et linaigrette des marais). . . . . 16,8 %
Carex (laiche). . . . . 22,4 %

Ces chiffres élevés peuvent être expliqués par la solubilité de certains constituants dans l'alcool comme les acides hymatomélaniques. Le phénol dissout aussi la lignine. Schneider & Schellenberg (Ges. Abhandlg. z. Kenntn. d. Kohle, t. 5, p. 4, 1922) ont pu extraire d'une tourbe séchée à l'air plus de cires et résines que sur un échantillon séché à 105°. Il faut donc admettre qu'il n'y

a pas dépolymérisation, mais polymérisation avec formation de produits insolubles. Les mêmes auteurs ont recommandé l'extraction sous pression à des températures jusqu'à 250°. Par ce traitement ils obtiennent des rendements atteignant 32,8 % pour une tourbe de Velen. (L'extraction par le benzène à sa température d'ébullition avait donné 3,6 à 3,7 %). En examinant de plus près ce mode opératoire nous pouvons dire qu'il est inapproprié et qu'à des températures de l'ordre de 200° à 250° on obtient d'autres corps que les cires et résines. Lorsque nous soumettons une tourbe à l'action de la chaleur, nous pouvons observer que jusqu'à 105° il n'y a que l'humidité qui disparaît, mais lorsque la température s'élève aux environs de 150° il y a libération d'eau de constitution et en même temps un dégagement abondant d'acide carbonique. Vers 170° on peut identifier la présence d'alcool méthylique et à 200° il y a formation d'acide acétique et des premières traces de goudron. Aux environs de 250° la couleur de l'échantillon passe du brun au noir. Par extraction à des températures jusqu'à 250° on a donc profondément modifié la tourbe, on est en présence d'un produit bertinisé et l'extrait contient d'autres substances que les résines et les cires. En dehors de ces observations nous signalerons que certains solvants peuvent entrer en réaction par exemple l'alcool réagit avec les produits acides, le phénol avec la lignine.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Les cires et résines, appelées aussi bitume de la tourbe, sont assez mal connues au point de vue chimique. Les résines solubles dans l'éther de pétrole et l'éther sont constituées par des acides résiniques libres ou éthérifiés ou des corps insaponifiables comme les stérines, les polyterpènes, les oxypolyterpènes (résènes) et des carbures en C^{15}, C^{22}, C^{31}.

La cire est formée d'éthers sels d'acides supérieurs avec des alcools supérieurs. Une petite quantité des acides peut se trouver à l'état libre ou comme glycéride. Les acides isolés jusqu'aujourd'hui appartiennent à la série des acides gras normaux de C^{18} à C^{32}, principalement C^{26}, C^{27}, C^{28} et C^{29}. Shorey & Schreiner (J. Amer. Chem. Soc. 32, 1677, 1910) ont identifié les acides mono- et dioxystéarique ($C^{18}H^{36}O^3$, $C^{18}H^{36}O^4$) agrocérique ($C^{21}H^{42}O^3$), Aschan (Brennst. Chem. 2, 316, 1921) un acide non saturé, l'acide humocérique ($C^{19}H^{34}$

O^2). Ryan & Tillon (Zentr. Bl. II, 2048, 1913) sont d'avis que le bitume de la tourbe contient les constituants caractéristiques de la cire de lignite. Comme alcools on a décelé dans les extraits les alcools en C^{20}, C^{21}, C^{22}, C^{26}, C^{30}, C^{33}.

Les résènes sont considérés comme des oxysesquiterpènes de formule générale $(C^5H^8)^3O$. Ils résistent à l'action des alcalis et des acides.

Les cires se rapprochent des corps gras ; comme ces derniers ne contiennent que des acides gras supérieurs, non pas sous forme de glycérides, mais d'éther sels avec des alcools supérieurs comme les alcools céryliques, myricilique et des alcools appartenant aux groupes des stérines comme l'amyrine ($C^{30}H^{30}O$). L'insaponifiable des corps gras présente de telles ressemblances avec les cires qu'on a parfois considéré ce constituant des corps gras végétaux comme cire. D'autre part, on trouve des constituants de cire dans les résines, par exemple l'amyrine. On ne peut nier les analogies que présentent certains alcools résiniques avec les alcools des cires, de sorte qu'au point de vue chimique on peut placer les cires entre les corps gras et les résines.

La cire extraite de la tourbe se présente sous forme d'une masse jaune clair à jaune brun. Elle se ramollit à 50° et fond entre 70 à 75°. L'indice d'acide peut varier entre 34 à 74, l'indice de saponification dépend de la nature du solvant employé (Schneider & Schellenberg, Ges. Abhandlg. z. Kenntnis d. Kohle, t. V, p. 1).

L'ANALYSE

Pour l'extraction des cires nous avons employé l'éther. Le détail du mode opératoire sera exposé dans un autre chapitre.

Parmi les solvants de la cire de tourbe nous avons indiqué le chloroforme, le benzène, l'alcool, l'éther, l'acétone, le phénol. En faisant des essais d'extraction de tourbe, on constate de fortes divergences dans les résultats. En ce qui concerne le phénol, il donne les rendements les plus élevés dépassant même ceux obtenus avec le benzène sous pression à 250°. Nous savons que le phénol dissout non seulement les cires et résines, mais qu'il donne un produit de condensation avec la lignine. Ce qui nous intéresse dans l'analyse des constituants techniques de la tourbe, c'est d'obtenir une cire ne contenant que peu de résines de sorte que l'alcool, l'acé-

tone, le chloroforme, le benzène ne sont pas à recommander ; ces corps sont de meilleurs dissolvants de la résine que l'éther. Avec l'alcool les acides hymatomélaniques peuvent aussi entrer en solution. Le benzène extrait à chaud les résines et les cires, mais en refroidissant il y a séparation de cire. Le produit obtenu par extraction à l'éther est celui qui contient le moins de résine, de sorte que nous l'avons préconisé pour l'analyse. Les chiffres élevés obtenus par extraction au mélange benzène-alcool sont dus à l'extraction d'autres corps que les cires et résines, surtout aux acides hymatomélaniques. Les traitements avec le benzène sous pression donnent des résultats élevés, mais on peut dire que la tourbe est complètement modifiée, ce qui est d'ailleurs prouvé par la présence de constituants huileux dans le résidu.

LES UTILISATIONS

La cire de tourbe qu'on peut considérer comme identique à la cire de lignite a une certaine importance industrielle. Elle pourrait servir à la préparation de produits d'entretien, de succédanés de la cire de Carnauba, d'enduits pour câbles, d'isolants électriques, dans la fabrication des plaques de gramophone, d'émulsions, de colle pour papier, de graisses adhésives, de produits pharmaceutiques, de matières textiles imperméables.

Chapitre VI

LA DÉTERMINATION DE LA CONSTITUTION D'UNE TOURBE

HISTORIQUE DE L'ANALYSE DE LA TOURBE

Le plus grand nombre des analyses sur la tourbe a porté sur l'examen de la partie inorganique. La portion organique a été complètement négligée, tout au plus on se contentait d'indiquer l'analyse élémentaire. Les causes de cet état de choses sont à rechercher :

1.) dans le manque de méthodes appropriées ;

2.) dans le fait que les ingénieurs ne considéraient la tourbe que comme combustible ou que les agriculteurs recherchaient des engrais ou l'assèchement de grandes surfaces de terrains pour les rendre à la culture ;

3.) dans l'introduction de termes comme humus, acides humiques, fulviques, géiques, etc., pour des substances dont on ignorait la composition chimique.

Au début on se contentait de rechercher quelques constituants connus comme par exemple les corps solubles dans l'éther et l'alcool et la cellulose. Zailer & Wilk (Ztschr. f. Moorkult. & Torverwtg. 5, 40, 111, 197, 1907), Minssen (Landw. Jahrbuch 44, 269, 1913 ; 65, 124, 1927) avaient trouvé que la tourbe à sphaignes contenait beaucoup de matières pouvant être extraites à l'éther, tandis que d'autres échantillons ne donnaient que de faibles rendements à l'extraction. Des travaux

sur la cellulose de la tourbe sont dus à Feilitzen & Tollens (J. Landw. 46, 7, 1898), Hess & Komarewski (Ztschr. f. angew. Chem. 41, 541, 1928 ; 42, 336, 1929), Waksman & Stevens (Soilsc. 26, 113, 1928 ; 26, 239, 1928 ; 27, 271, 1929 ; 27, 389, 1929). Schneider & Schellenberg (Ges. Abhandlg. z. Kenntn. d. Kohle t. 5, 377, 1928) ne purent identifier la présence de cellulose. Ces résultats différents peuvent être expliqués par le fait que les recherches ont été faites dans un cas sur des tourbes jeunes, dans l'autre cas sur des tourbes de marais très anciennes. Pendant les 20 dernières années différentes méthodes, pour la constitution de la tourbe ont été publiées. Avant d'exposer nos méthodes nous en donnerons un aperçu sommaire.

Keppeler (J. Landw. 68, 43, 1920) a proposé d'évaluer le degré d'humification d'une tourbière en déterminant les sucres réducteurs formés par l'action de l'acide sulfurique à 72 %. Les résultats obtenus seraient en relation avec la teneur en polyosides, car plus une tourbe est humifiée, moins grande est sa teneur en cellulose. A ce mode opératoire on peut objecter qu'il ne nous donne aucun renseignement sur les composés de la tourbe et qu'il s'applique surtout aux tourbes à sphaignes.

En 1926, Oden & Lindberg (Brennst. Chem. 7, 165, 1926) recommandaient une méthode qui présente déjà un gros progrès sur celle de Keppeler. Ces auteurs privent la tourbe de cire, résine et corps gras par un traitement à l'éther pendant 6 à 8 heures. Le résidu de cette opération est soumis dans un autoclave pendant 12 heures à l'action de l'acide sulfureux normal. Ce qui passe en solution est considéré comme lignine, mais dans cette seconde phase d'autres constituants se dissolvent aussi : des constituants solubles dans l'eau. Après élimination de la lignine, la tourbe est chauffée pendant plusieurs jours avec de l'ammoniaque 2N, et ensuite dans un autoclave à 110° pendant 3-5 heures. Les matières humiques déterminées de cette façon ne peuvent être qu'un mélange de substances, car l'action de l'ammoniaque porte aussi sur d'autres groupes de constituants, par exemple les pentosanes, la cellulose. Le résidu de toutes ces opérations est additionné de liqueur de Schweizer pour séparer la cellulose. Cette méthode ne peut donner des renseignements que sur les teneurs en cire et en cellulose, tandis que pour les constituants principaux comme la lignine et les acides humiques les chif-

fres sont erronés. Les auteurs ont appliqué leur mode opératoire aux sphaignes et ont trouvé une teneur en lignine de 75,8 %, pour Eriophorum vaginatum ils indiquent 57,9 %. En appliquant la méthode de Willstaetter:

Sphagnum parvifolium (sphaigne à petites feuilles), donnè.	9.2 %	de lignine.
Sphagnum médium (sphaigne à feuilles moyennes.	16.14 %	
Eriophorum vaginatum (linaigrette des marais.	32.6 %	

(Stadnikoff, Baryschewa, Kurbatow, Communication du laboratoire des Combustibles, Moscou 16, IX, 1929).

Waksman & Stevens (Soil Sc. 26, 239, 1928) ont proposé pour la recherche de la constitution de la tourbe la détermination de 8 groupes de constituants :

1) la fraction soluble dans l'éther ;

2) la fraction soluble dans l'alcool ;

3) la fraction soluble dans l'eau chaude et l'eau froide;

4) les hémi-celluloses ou hydrates de carbone hydrolysables par les acides dilués chauds ;

5) la cellulose ;

6) la lignine ;

7) la protéine brute ;

8) les cendres.

La séparation lignine-cellulose est exécutée en traitant le résidu de 4) à froid avec de l'acide sulfurique à 80 % pendant 2 heures, après ce temps on dilue avec 15 parties d'eau et chauffe dans un autoclave à 120° pendant 1 heure. La teneur en sucre du filtrat est utilisée pour le calcul de la teneur en cellulose. Le chiffre trouvé pour la lignine nous donne d'après ce mode opératoire la somme lignine + acides humiques de sorte que la méthode ne peut nous indiquer le degré d'humification d'une tourbe ; elle serait utile pour l'analyse de plantes ou de bois, de substances ne contenant pas d'acides humiques.

Thiessen & Johnson (Ind. and. Eng. Chem. Anal. Ed. I, 126, 1929) ont modifié la méthode de Oden & Lindberg. Ils épuisent d'abord l'échantillon avec de l'eau froide et chaude avant de faire l'extraction à l'éther. Pour éliminer la lignine, ils utilisent le bioxyde de chlore. En traitant ensuite le résidu avec de l'alcali et de la pyridine ils essaient de classer les acides humiques.

Les résultats peuvent être faussés par la matière minérale, les pentosanes et par l'attaque des acides humiques.

Stadnikow & Baryschewa (Loc. cit.) épuisent la tourbe avec un mélange benzène-alcool ensuite avec de l'eau froide et de l'eau chaude. La tourbe obtenue après ces traitements est extraite plusieurs fois au bain-marie avec de la soude à 1 %, afin de séparer les acides humiques. Au résidu se composant de lignine et de cellulose on applique la méthode de Willstaetter et on calcule la cellulose d'après les sucres formés. On peut objecter à cette méthode que le solvant benzène-alcool extrait non seulement le bitume de la tourbe, mais aussi une portion des acides humiques, que l'utilisation de la soude pour la séparation des produits acides est inappropriée à cause de l'oxydation de la lignine.

MÉTHODES EMPLOYÉES

Après cet aperçu sommaire sur les méthodes préconisées pour la constitution de la tourbe, nous allons décrire les méthodes que nous avons employées, nous permettant d'avoir des résultats fidèles ayant une signification pour le choix des tourbes pour un emploi déterminé ou aussi nous indiquant le degré d'humification.

ECHANTILLONNAGE DES TOURBES

La première opération qui doit être faite avec grand soin est l'échantillonnage. Nous avons suivi les directives données pour l'échantillonnage des charbons selon la Condamine (Chaleur et Industrie p. 190, 1924), Patouillet (Contrôle chimique des raffineries de pétrole) et Afnor B II 4. L'analyse faite dans un laboratoire n'a de sens et ne présente de l'intérêt que si le produit examiné représente effectivement un échantillon moyen de la masse à analyser. Par définition un échantillon moyen est une certaine masse de produit, en général très petite par rapport à la masse totale, mais qui représente exactement l'ensemble de la masse. Le prélèvement est donc une opération extrêmement importante surtout lorsqu'on considère que la teneur en cendres peut varier de 0,7 à 40 %. Au-dessus de 40 % nous considérons les échantillons comme de l'humus.

Le premier échantillon se composant de plusieurs prélèvements pourra être important et s'appellera l'échantillon global. De celui-ci on tirera par la suite un ou

plusieurs échantillons réduits qui devront, à leur tour représenter la composition moyenne de l'échantillon global. Si l'on songe que des essais sur des quantités de substances inférieures à 10 gr. devront donner les constituants techniques de tourbières entières, on conçoit les soins et les précautions qu'il faut apporter au prélèvement d'un échantillon.

Echantillon global

Nous allons en premier lieu rechercher les conditions pour réaliser l'erreur minima entre la composition moyenne et la composition de l'échantillon global. La tourbe est constituée de morceaux se composant de matières organiques ou inorganiques et de morceaux contenant le mélange des deux. D'autre part il peut y avoir des parties plus sèches. On pourrait faire intervenir le calcul des probabilités et en déduire l'erreur minima, mais les résultats obtenus ne sont pas rigoureux et ne peuvent donner qu'une approximation de l'erreur. Il est possible de tirer quelques conclusions :

1) on constate que l'erreur la plus faible est commise en faisant des prélèvements sur une masse se composant de particules fines ;

2) on est parti de l'hypothèse que les matières organiques et inorganiques ont le même poids. Elle est inexacte. On aurait donc intérêt, lorsque cela est possible, de prendre un échantillon de morceaux calibrés.

L'appareillage pour l'échantillonnage de la tourbe comprendra :

1° une sonde, de préférence une sonde à fermeture automatique ;

2° une pelle ;

3° des emballages.

Lorsqu'on déverse un mélange se composant de morceaux de différents calibres sur une surface, il peut se produire une accumulation de gros morceaux en bas. On doit aussi remarquer que la teneur en eau des parties superficielles peut être différente de celle à l'intérieur de la tourbe, de plus une tourbe exposée longtemps à l'air peut être oxydée.

Supposant que nous ayons réuni le contenu de plusieurs sondes et que nous soyons en possession d'une quantité considérable de tourbe il va falloir prélever l'échantillon réduit qui devra représenter la composition moyenne.

Echantillon réduit

Les méthodes de réduction de l'échantillon reposent toutes sur le même principe. On emploie les objets suivants :

1) une surface métallique plane appelée un marbre ;

2) des palettes en bois ou en tôle qui serviront à étaler et bien mélanger le produit ;

3) un rouleau ;

4) un broyeur.

Afin de réduire l'échantillon on commence par réunir les prélèvements des sondages. La masse est bien mélangée de façon que les morceaux soient bien répartis. On étale alors la tourbe sur le marbre et passe le rouleau pour faire une galette. La réduction de l'échantillon se fait en prélevant, après avoir tracé deux diagonales, les parties opposées.

On peut opérer une nouvelle réduction. En présence de grandes quantités de tourbe on fait plusieurs galettes successives, mélange ensuite les prélèvements et constitue l'échantillon final. L'échantillon devra alors être transformé en poudre très fine (0,15 à 0,20 mm.). Dans ce but on sèche la tourbe à l'air. Ensuite elle sera broyée. Comme appareil nous avons utilisé un moulin à café. Après le broyage on mélange bien la tourbe et on la tamise. S'il y a un refus, on fait un second broyage. On pourrait aussi déterminer le pourcentage du refus et faire une analyse séparée.

On conçoit que plus on mélange les tas de tourbe qui passeront sur le marbre, plus on obtiendra un échantillon final homogène représentant fidèlement la moyenne de l'échantillon global.

APPAREILLAGE UTILISE POUR L'ANALYSE

L'appareillage utilisé pour l'analyse est simple. Nous nous sommes efforcés de faire une analyse totale sans changer de creuset. Les appareils utilisés sont :

1) des creusets en verre fritté Pyrex ou Jena N° 2 rodés munis d'un couvercle portant un tube destiné à diriger sur la tourbe un courant de chlore pour le dosage de la lignine ou des creusets simples en verre fritté Pyrex ou Jena N° 2 ou 3 ;

2) des tubes à tare pour le creuset ;

3) des douilles pour creusets filtrants ;

4) une pompe à vide ;
5) des flacons à vide du type Buechner ;
6) des extracteurs du type Soxhlet, de préférence munis d'une plaque en verre fritté N° 2 ;
7) une étuve électrique réglable.

PREPARATION DE L'ECHANTILLON POUR L'ANALYSE

On place dans le creuset une quantité de tourbe de l'ordre de 2-3 gr., on l'introduit dans son tube à tare, ensuite dans l'étuve ajustée à 100-105° et le sèche à poids constant. Dans ce but on établit les courbes de séchage. La construction de cette courbe de dessication à l'étuve présente un intérêt, car elle peut nous montrer toutes les anomalies qui pourront se produire, surtout les tendances à l'oxydation.

Mode opératoire

On sèche d'abord le creuset et le tube à tare dans l'étuve ajustée et on les laisse refroidir dans l'excicateur. Après l'avoir taré on pèse environ 2 gr. de tourbe finement broyée. On porte alors le creuset à l'étuve pendant 2 heures. Après ce temps on le retire de l'étuve, le laisse refroidir pendant 1 heure dans l'excicateur et on le pèse. On répète cette opération jusqu'à ce que 2 pesées successives ne présentent pas une variation de poids supérieure à 2 ou 3 mg. Si la température a monté accidentellement au-dessus de 105°, il faut faire une nouvelle prise d'essai. Dans ce cas la perte de poids pourrait être la résultante d'un certain nombre de phénomènes : deshydration, oxydation, départ de matières volatiles. Il est donc nécessaire de contrôler avec soin la température de l'étuve.

TRAITEMENT DE L'ECHANTILLON PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET PAR L'EAU

L'échantillon sec est ensuite traité au bain-marie avec de l'acide chlorydrique normal. Par ce traitement on élimine une série de substances qui peuvent gêner pendant les déterminations suivantes et rendre une concordance de résultats tout à fait impossible. Parmi ces substances nous signalerons d'abord les matières humi-

ques solubles dans l'eau, les sucres, une partie des cendres et les corps facilement hydrolysables comme les pentosanes, les matières pectiques. Par ce traitement les acides humiques fixés à des bases inorganiques, les humates, sont libérés.

Mode opératoire

La tourbe sèche est transvasée dans un becher et humectée avec de l'eau chaude. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique normal, on compte 35 cm^3 par gramme de substance, et place alors le récipient sur un bain-marie pendant une heure. Le temps est compté à partir du moment où le bain-marie entre en ébullition. Pour éviter l'évaporation de l'eau on place sur le becher un ballon rond rempli d'eau servant de réfrigérant à reflux. Après 1 h., on filtre à travers le creuset en verre fritté et lave avec de l'eau froide. La quantité d'eau de lavage est de 1 litre par gr. de tourbe. On place alors le creuset avec son tube à tare à l'étuve pendant 2 h.. On établit la courbe de séchage de la même façon que dans la préparation de l'échantillon pour l'analyse.

La perte de poids représente les matières solubles dans l'eau, les corps facilement hydrolysables et les cendres solubles dans H Cl normal.

Pour les tourbes destinées à l'hydrolyse ou à la digestion, on fait séparément un dosage de pentosanes. Dans ce but, on transforme ces corps, par addition d'acide chlorhydrique à 12-13 %, en furfurol, qui est ensuite déterminé sous forme de phloroglucide.

Mode opératoire
pour le dosage gravimétrique du furfurol

On introduit dans un ballon de ½ litre 4 à 5 gr. de tourbe sèche et 100 cm^3 d'acide chlorhydrique de densité 1,06. Après avoir muni le ballon d'un tube à brome et d'un réfrigérant descendant, on le chauffe au bain d'huile. La température du bain d'huile est de 160°. Le distillat est recueilli dans un cylindre gradué. Pour chaque 30 cm^3 de distillat on ajoute 30 cm^3 d'acide chlorhydrique de densité 1,06. On continue ces additions jusqu'à ce qu'un papier indicateur à l'acétate d'aniline ne donne plus de coloration rouge.

Préparation du papier indicateur. — On dissout 2 cm^3 d'aniline fraîchement distillée dans 20 cm^3 d'acide acétique à 12 % et imbibe avec cette solution des bandes de papier filtre.

Traitement du distillat. — Au distillat on ajoute une solution de phloroglucine qui est préparée en dissolvant 10 gr. de phloroglucine dans un litre d'acide chlorhydrique de densité de 1,06. On emploie une quantité de phloroglucine deux fois aussi grande que celle qui est nécessaire pour précipiter le furfurol et ajoute en plus un excès de 0,15 gr.. Après addition d'acide chlorhydrique de 1,06 (de sorte qu'on ait un volume total de 400 cm^3) on chauffe le mélange à 80-85°. Après 2 heures on filtre par le creuset en verre fritté, séché au préalable dans un tube à tare à 95-98° et pesé. Pendant la filtration on prend soin que le précipité reste toujours humide. Le lavage se fait avec 50 cm^3 d'eau. Le creuset est séché à 95-98°. Le furfurol est calculé d'après la formule de Tollens :

$$\text{furfurol} = (\text{phlorglucide} + 0{,}001)\ 0.571$$

Sieber & Schwalbe (Betriebsk. i. d. Zell- & Papierind. p. 351) indiquent que, pour de petites quantités de phloroglucide, on divise le poids du précipité par 1,82, pour de grandes quantités, par 1,93. Les diviseurs plus précis sont les suivants :

Quantité de phloroglucide	Diviseur pour le calcul du furfurol
0.20 gr.	1.820
0.22	1.839
0.24	1.856
0.26	1.871
0.28	1.884
0.30	1.895
0.32	1.904
0.34	1.911
0.36	1.916
0.38	1.919
0.40	1.920
0.45	1.927
0.50	1.930
0.60	1.930

A l'aide de la quantité de furfurol trouvée on obtient les pentosanes par la formule :

$$(\text{furfurol} - 0.0104)\ .\ 1.88 = \text{pentosanes.}$$

Le précipité ainsi obtenu contient aussi le méthyl-furfurol-phloroglucide. Pour le séparer du furfurol-phloroglucide, on fait une extraction à l'alcool. La différence entre le poids primitif et celui après le lavage à l'alcool, devrait nous donner celui du méthyl-furfurol. Mais la

détermination peut être entachée d'erreurs, car la cellulose, les hexoses, l'amidon donnent avec l'acide chlorhydrique de densité 1,06 de l'oxy-méthyl-furfurol qui fournit également, avec la phloroglucine, des complexes solubles dans l'alcool. Une méthode de séparation précise du méthyl-furfurol de l'oxy-méthyl-furfurol, n'a pas été déterminée, car la quantité d'oxy-méthyl-furfurol est faible, puisque ce corps est difficilement entraînable à la vapeur.

Le furfurol-phloroglucide peut aussi contenir du furfurol provenant des matières pectiques. Pour connaître le pourcentage de furfurol dû à ces corps on pourrait se baser sur la réaction déjà indiquée

$$C^{20}H^{28}O^{16}(COOH)^4 = 4C^5H^4O^2 + 4CO^2 + 8H^2O$$

furfurol

et mesurer la quantité de CO^2 formé pendant le traitement avec de l'acide chlorhydrique de densité 1,06. En multipliant le poids de l'acide carbonique par 4,4 on obtient l'acide galacturonique. D'après Ehrlich (Loc. cit.) une partie de l'acide galacturonique correspond à 2,64 parties de furfurol-phlorglucide.

Comme la teneur des tourbes en méthy-pentosanes est faible on ne commet pas une grande erreur en ne considérant que les furfurol-phloroglucides qui proviennent des pentosanes et des matières pectiques. Pour éliminer les phloroglucides provenant du méthyl et de l'oxy-méthyl-furfurol, on introduit le creuset contenant les phloroglucides dans un extracteur et on le traite à l'alcool jusqu'à ce que ce dernier reste incolore. On sort le creuset et le sèche à une température de 95 à 98°. La diminution de poids correspond au phloroglucide du méthyl- et oxy-méthyl-furfurol. Comme les corps qui nous intéressent pour la digestion et la fermentation aliphatique sont surtout les pentoses provenant de la dégradation des pentosanes et matières pectiques, nous exprimerons les résultats en pentoses.

Pour le dosage du furfurol, nous avons en outre employé une méthode simplifiée, dérivée d'un mode opératoire que nous utilisons depuis de nombreuses années pour la détermination des groupements CHO et CO.

La totalité, ou seulement une partie, du distillat est neutralisée avec du carbonate de soude et redistillée dans un bain d'huile. Il faut contrôler le passage quantitatif du furfurol avec un papier imbibé d'acétate d'ani-

line. Au distillat on ajoute du chlorhydrate d'hydroxylamine.

$$C^4H^3O.CHO + NH^2OH.HCl = C^4H^3O.NOH + HCl + H^2O$$

Il se forme une oxime et en même temps de l'acide chlorhydrique qu'on peut déterminer volumétriquement en présence de méthylorange comme indicateur. Pendant longtemps on était d'avis que cette réaction n'était pas complète, mais en travaillant en solution diluée avec un excès de réactif la transformation est quantitative.

Mode opératoire
pour le dosage volumétrique du furfurol

On emploie 400 ccm. d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 0,2 % et une dissolution du furfurol en contenant moins de 0,2 gr.. L'opération se fait dans deux flacons de 1 litre rodé, l'un servant de témoin. Dans chaque flacon on introduit la même quantité d'indicateur et de réactif. Si ce dernier est acide on neutralise les flacons avec la même quantité de soude N/10. Il arrive que le dosage nécessite parfois jusqu'à 200 ccm. de distillat. Dans ce cas on ajoute une quantité correspondante d'eau distillée dans le flacon témoin, de sorte que le volume des liquides soit identique. Après avoir ajouté l'échantillon on agite 3-4 minutes et titre l'acidité avec une soude aqueuse N/10. Lorsqu'on a obtenu le virage on répète l'agitation pendant 30 secondes et neutralise de nouveau si cela est nécessaire. On continue l'agitation et le titrage jusqu'à ce que la couleur du méthylorange ne subisse plus de variation de teinte au bout d'un repos de 1 minute.

1 ccm. de soude N/10 = 0.0096 gr. de furfurol.

EXTRACTION A L'ETHER

La tourbe traitée à l'acide chlorhydrique et l'eau est extraite à l'éther, afin de déterminer la teneur en cires et résines. Contrairement à d'autres expérimentateurs qui recommandent l'extraction au mélange benzène-alcool, nous avons choisi l'éther, parce qu'il est sans action sur les autres constituants.

Mode opératoire

Pour l'extraction des cires on se sert d'un extracteur tu type courant, par ex. Soxhlet. Il faut surtout veiller qu'il n'y ait aucun contact de la tourbe avec des filtres en cellulose, afin que des fibres ne viennent pas modi-

fier sa composition. On doit donner la préférence à des extracteurs contenant une plaque en verre fritté. L'appareil contenant la tourbe est placé sur un bain-marie et on fait une extraction avec l'éther pendant 10 à 12 heures. On arrête l'opération lorsque l'éther ne présente plus de coloration jaune. Ce point atteint on filtre par le creuset en verre fritté et lave à l'éther jusqu'à ce qu'un essai d'évaporation avec 40 à 50 cm^3 ne laisse aucun résidu. Le filtrat est reçu dans un ballon. La majeure partie de l'éther est éliminée par distillation au bain-marie. Le résidu est transvasé dans une capsule antigrimpante et le solvant évaporé. La capsule est ensuite placée dans l'étuve chauffée à 100-105°. Après 2 heures on place le récipient dans l'excicateur. Après réfroidissement on pèse. L'opération est recommencée jusqu'à l'obtention d'un poids constant. Pour vérifier le résultat obtenu, on sèche le creuset et son tube à tare en utilisant le mode opératoire décrit au préalable.

EXTRACTION A L'ALCOOL

L'extraction à l'alcool a pour but d'éliminer les fractions des acides humiques solubles dans l'alcool et les petites quantités de résines qui se trouvent encore dans la tourbe et les tannins. Le rendement à l'extraction est ordinairement faible (1-4 %).

Mode opératoire

Nous avons employé le même mode opératoire que celui décrit pour l'extraction des cires et résines. Nous recommandons de faire la vérification du résultat trouvé après évaporation de l'alcool par la pesée de la perte de poids du creuset correspondant aux acides humiques et aux tannins et résines.

DETERMINATION DES ACIDES HUMIQUES

On peut dire que la tourbe traitée par l'acide chlorhydrique normal, l'eau, l'éther, l'alcool ne contient plus que les constituants principaux : les acides humiques proprement dits, la lignine, la cellulose avec les cendres insolubles. La séparation des acides humiques présente beaucoup de difficultés, car les filtrations sont longues et les creusets filtrants risquent de se boucher. Nous avions d'abord utilisé l'extraction par la soude à 1 %. Les solutions obtenues étaient difficilement filtrables et les ré-

sultats très variables. L'alcali exerce non seulement une action dissolvante mais aussi destructive, comme nous l'avons signalé à la page 70. En précipitant les acides extraits par l'acide chlorhydrique on ne pouvait obtenir une concordance entre la perte de poids de l'échantillon et le poids des produits acides séparés de la solution alcaline. Les essais de solubilité dans l'ammoniaque de 2-8 % ne présentent aucun avantage sur ceux avec les alcalis. Les quantités d'acides extraits sont du même ordre.

Par la suite nous avons utilisé le traitement au carbonate de soude (Erdmann & Dolch, Braunk. p. 121). On fait passer le contenu du creuset avec de l'eau distillée dans un becher (100 cm^3 d'eau par gr. de tourbe) et on ajoute du carbonate de soude en proportion de 0,2 gr. par gr. de tourbe. Après avoir placé sur le becher un réfrigérant à reflux constitué par un ballon à fond rond et établi une circulation d'eau on chauffe une heure à l'ébullition. Ce chauffage doit être au début très lent à cause de la mousse provoquée par le dégagement de CO^2. On laisse ensuite décanter et siphone le liquide surnageant. On renouvelle ensuite le traitement au carbonate de soude jusqu'à ce que l'extrait soit incolore. Le nombre de ces opérations est de l'ordre de 6 à 10. Les extraits siphonnés sont réunis dans un cylindre gradué. Pour provoquer la séparation des fines particules en suspension on ajoute 10 à 12 % de chlorure de sodium et on agite jusqu'à ce que sa dissolution soit complète. Pour détruire l'écume formée, on place le récipient dans de l'eau chaude, abandonne ensuite au repos à température ambiante pendant plusieurs jours (3-5 jours). Lorsque le liquide s'est clarifié on en prélève une partie et on libère les acides humiques avec de l'acide chlorhydrique. La filtration se fait à l'aide d'un entonnoir dans lequel on a placé une plaque en porcelaine et un filtre durci séché au préalable à poids constant dans un pèse-filtre. On peut aussi employer un creuset en verre fritté. L'entonnoir est relié à l'aide d'une douille en verre ou en métal, à un flacon à vide et on l'aspire lentement avec une pompe à eau. Le lavage du précipité se fait avec de l'eau chaude. On sèche le filtre, on pèse les acides humiques à poids constant. On incinère ensuite les acides pour déterminer une teneur éventuelle en cendres et corrige dans ce cas le poids trouvé. Le résidu après extraction au carbonate de soude et le précipité obtenu après traitement au chlorure de sodium sont transvasés dans le creuset

filtrant, lavés jusqu'à ce qu'un essai d'évaporation d'eau de lavage nous montre l'absence d'un résidu solide, séché et pesé à poids constant, en établissant la courbe de dessication. La perte de poids correspond aux acides humiques dissous. Le calcul de la teneur en acides humiques après leur précipitation par l'acide chlorhydrique dans l'extrait au carbonate de soude, après leur séparation par filtration et leur pesée à poids constant donne un résultat différent. L'évaporation du filtrat fournit un résidu qui est composé d'acides hymatomélaniques solubles dans l'alcool et l'acétone. Nous avons donc la preuve que même en présence de carbonate de soude les acides humiques donnent des produits analogues à ceux obtenus par les réactifs comme le permanganate de potassium et d'autres mentionnés à la page 71. Les acides ne se trouvent plus à leur état primitif (acides protohumiques), mais ils ont subi des modifications. Une partie des acides humiques s'oxydent pour donner des acides hymatomélaniques.

Si l'on fait un essai de solubilité avec les acides séchés à l'étuve à 100-105° on constate que seulement une partie se redissout dans l'ammoniaque ou les alcalis, mais si on les laisse en contact avec ces réactifs pendant un temps prolongé il y a de nouveau formation d'humates. Pendant la dessication il s'est formé des anhydrides.

A la suite de ces opérations nous avons essayé la séparation avec les solutions salines de faible alcalinité afin d'éviter les oxydations. Le fluorure de sodium (Souci & Geis Ber. 22, 25, 1941) l'acétate de sodium (Arnold Lowy Thiessen, Fuel 14, 107, 1935) l'hexaméthylène tétramine de 6-6,5 %, le borax, le phosphate disodique, le salicylate de soude (Souci & Schmitt Brennst. Chem. 18, 21, 1937) et l'oxalate de soude (Springer Brennst. Chem. 10, 411, 1929) ont été essayés. L'extraction est lente et les filtrations sont difficiles. Après une série d'expériences nous avons retenu les solutions de phosphate disodique à 5 % et de citrate de soude à 1 %. Nous donnons la préférence à ce dernier corps. En solution de faible concentration le citrate de soude dissout les acides humiques tandis qu'avec des concentrations élevées il y a précipitation. Dans le premier cas nous avons une peptisation, dans le second une coagulation. Le contenu du creuset est transvasé dans un becher dans lequel on introduit 200 cm^3 d'une solution à 1 % de citrate de soude par gramme de tourbe. Après avoir sur-

monté le becher d'un réfrigérant à reflux constitué par un ballon rempli d'eau, on chauffe pendant 2 heures à une température de 90 à 98°. On laisse alors déposer la tourbe et filtre le liquide clair sur le creuset en verre fritté. On continue le traitement au citrate dans les mêmes conditions jusqu'à ce que la précipitation du filtrat par l'acide chlorhydrique nous donne des quantités d'acides humiques de l'ordre de 2 à 3 mg. Le nombre d'opérations peut être considérable. Le maximum enregistré jusqu'aujourd'hui était de l'ordre de 33 extractions. On lave ensuite la tourbe dans le becher avec de l'eau chaude, laisse déposer et filtre. Le lavage est continué jusqu'à ce que la réaction suivante nous démontre l'absence de citrate : on évapore 50 cm^3 de solution, on traite au bain-marie à 90-95° pendant 5 à 10 minutes avec de l'acide sulfurique concentré, dilue avec de l'eau, ajoute de l'alcali et quelques gouttes d'une solution fraichement préparée à 5 % de nitroprussiate de soude. Il se forme une coloration jaune à rouge qui par addition d'acide acétique passe en coloration violette. Par l'acide sulfurique, l'acide citrique donne de l'acide formique et de l'acide acétonedicarbonique. Ce dernier passe en acétone

$$\begin{array}{l} CH^2 \,.\, COOH \\ | \\ C(OH).COOH \\ | \\ CH^2 \,.\, COOH \end{array} = HCOOH + \begin{array}{l} CH^2 \,.\, COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2 \,.\, COOH \end{array} \longrightarrow 2\,CO^2 + CH^3.CO.CH^3$$

La réaction au nitroprussiate est celle de Légal pour l'acétone. Lorsqu'elle est négative on fait passer la tourbe dans le creuset en verre fritté, détermine la courbe de séchage. La perte de poids correspond aux acides humiques extraits dans la solution de citrate de soude à 1 %. Au début on précipitait les acides dans le filtrat par de l'acide chlorhydrique. Après décantation ils étaient filtrés et séchés dans le vide sur du pentoxyde de phosphore à une température de 50 à 60°. Comme par la méthode au carbonate de soude, la précipitation n'est pas quantitative et il reste des acides en solution. Pour les déterminer il faut les évaporer et les extraire du résidu avec de l'alcool. Cette constatation est une preuve que l'acide chlorhydrique réagit aussi sur les acides humiques. Comme en milieu alcalin il se forme des acides hymatomélaniques. Pour connaître exactement la teneur en acides humiques de l'échantillon il faut se baser sur la perte de poids après traitement au citrate de soude

ou au phosphate disodique. Il arrive souvent que pendant la filtration le creuset en verre fritté se bouche, surtout lorsqu'on a des solutions contenant des particules de tourbe en suspension. Dans ce cas on arrête la filtration, laisse déposer la tourbe dans le creuset, transvase le liquide clair, lave le creuset avec de l'alcool, ensuite avec de l'éther et sèche le creuset à l'étuve. On peut remplacer l'éther par l'acétone. Ce nettoyage de la plaque doit parfois se faire plusieurs fois pendant une opération. Il faut veiller que les solutions à filtrer ne contiennent autant que possible plus de particules de tourbe en suspension.

DETERMINATION DE LA LIGNINE

Le résidu provenant de l'extraction des acides humiques par le citrate de soude est utilisé dans le dosage de la lignine. Comme nous l'avons déjà mentionné, nous avions essayé plusieurs méthodes au phénol, au peroxyde d'hydrogène, au brome en dissolution dans le tétrachlorure de carbone, à l'acide nitrique dilué. Nous les avons abandonnées et retenu seulement les méthodes au chlore dérivées de celles de Cross, Bevan, Sieber & Walter. Les dérivés chlorés de la lignine sont solubles dans des solvants organiques comme l'alcool, l'acétone, dans les alcalis et le sulfite de soude neutre. Le mode opératoire, que nous avons suivi, est le suivant : l'échantillon se trouvant dans le creuset en verre fritté est humecté par quelques gouttes d'alcool, ensuite lavé avec de l'eau chaude. Après avoir enlevé l'excès d'eau et vérifié que l'échantillon est bien humide, on dispose le creuset, à l'aide d'une douille en verre ou en métal, sur un flacon à vide Buechner et le munit de son couvercle. Par l'intermédiaire d'un flacon laveur contenant de l'eau, il est relié à une bouteille à chlore. On fait alors passer un courant de chlore pendant une demi-heure. Le passage du gaz est facilité par une légère dépression provoquée par une trompe à eau et réglée avec le flacon laveur à la vitesse de 1 à 2 bulles par seconde. Après l'arrêt du courant gazeux, on lave le contenu du creuset avec de l'alcool chaud ; ensuite plusieurs fois avec une solution chaude de sulfite de soude neutre à 3 % jusqu'à ce que l'extrait soit incolore, et on termine par un lavage à l'eau chaude. A chaque lavage on coupe le vide, afin de laisser les solutions pendant 5 à 10 minutes en contact avec la tourbe. On répète le traitement au chlore. En général on compte 4 à 5 opérations qui

s'effectuent exactement comme la première. Il faut qu'à la fin de l'extraction, la solution du sulfite de soude reste incolore. Ce point atteint on lave soigneusement avec de l'eau chaude et sèche à poids constant. La perte de poids correspond à la teneur en lignine.

Au lieu de faire une chloruration on peut aussi opérer de la façon suivante : on fait passer le résidu d'extraction des acides humiques dans un becher avec de la soude à 1 % (100 cm^3 par gramme de tourbe) et on ajoute de l'eau de Javel de sorte que la concentration en chlore actif soit 0,5 % en poids dans la solution. Après 45 minutes de repos à température ambiante, on filtre au travers du creuset en verre fritté, lave avec de l'alcool bouillant, ensuite plusieurs fois avec une solution de sulfite de soude neutre jusqu'à ce que la solution soit incolore et on termine par un lavage à l'eau. On recommence une seconde fois le traitement dans les mêmes conditions qu'au début. Pour les échantillons analysés 3 traitements étaient suffisants, le reste de l'opération s'exécute comme il a été décrit pour la première méthode.

DETERMINATION DE LA CELLULOSE

Schweizer avait reconnu que la cellulose se dissolvait dans une solution ammoniacale d'hydroxyde cuivrique (J. f. prakt. Chem. 76, 1857). Pendant longtemps ce réactif était le seul utilisé pour l'analyse de la cellulose. Pour sa préparation il existe toute une série de méthodes comme nous l'avons déjà indiqué. Pour nos essais nous avons dissous 59 gr. de sulfate de cuivre dans 3 litres d'eau chaude et précipité le sulfate basique avec de l'ammoniaque, en évitant un excès. Si on a ajouté trop d'ammoniaque, on neutralise avec de l'acide sulfurique. On laisse alors reposer et décante le liquide à travers un filtre. On lave le précipité avec de l'eau chaude jusqu'à ce que le liquide ne donne plus la réaction de l'acide sulfurique. On fait alors passer le précipité avec de l'ammoniaque de densité 0,900, refroidi avec de la glace, dans un ballon jaugé de 1 litre et on agite fortement. On laisse reposer 24 h. à température ambiante et sépare le sel de cuivre non dissous par filtration sur de l'amiante. Cette solution contient 13 à 14 gr. de cuivre et environ 200 gr. d'ammoniaque par litre. Son pouvoir dissolvant est contrôlé avec une quantité connue de cellulose. Avec ce réactif on peut en dissoudre jusqu'à 2 gr. par 100 cm^3.

Le résidu provenant de la détermination de la lignine est humecté avec de l'alcool, ensuite avec de l'eau chaude. La tourbe étant humide on place le creuset dans un becher contenant le réactif de Schweizer, dont on utilise 100 cm^3 par gr. de tourbe. Après 12 h. de repos on sort le creuset, le lave extérieurement avec peu de réactif et filtre la solution. Le résidu est lavé avec de l'eau ammoniacale jusqu'à ce que le liquide de lavage ne donne plus la réaction du cuivre. On sèche alors le résidu à poids constant. La perte de poids correspond à la cellulose dissoute.

La préparation de réactif de Schweizer étant longue et nécessitant un contrôle du pouvoir dissolvant, nous avons employé un autre mode de préparation, qui nous garantit une concentration en cuivre et un bon pouvoir dissolvant. Comme nous l'avons signalé dans un chapitre antérieur la présence de soude dans les solutions ammoniacales de cuivre favorise la dissolution de la cellulose. Pour appliquer le second mode opératoire, les solutions suivantes sont nécessaires :

1) une solution contenant 150 gr. de sulfate de cuivre par litre ;

2) une solution contenant 20 gr. de soude par litre ;

3) de l'ammoniaque à 15 %.

La tourbe légèrement humide est imprégnée avec la solution de sulfate de cuivre (20 cm^3 par gramme de tourbe), on précipite ensuite avec de la soude (50 cm^3 par gr. de tourbe) et on ajoute goutte par goutte l'ammoniaque (40 cm^3 par gr. de tourbe). On laisse reposer la solution pendant 12 heures. La suite du mode opératoire est la même que celle décrite ci-dessus.

Dans les liqueurs séparées, on peut précipiter la cellulose par des solutions concentrées de sels alcalins ou par l'alcool. Nous avons employé le chlorure d'ammonium. Comme il est difficile d'obtenir une cellulose sans cendres, on peut la transformer en glucose. Dans ce but on ajoute 7 à 10 fois la quantité d'acide sulfurique à 80 % et laisse reposer pendant 2 h. ½ à température ambiante. Après ce temps on dilue avec de l'eau, on compte 15 cm^3 d'eau par cm^3 d'acide sulfurique utilisé et chauffe pendant 5 à 10 heures dans un ballon au bain-marie (ballon muni d'un réfrigérant à reflux). Le traitement à température ambiante avec de l'acide de concentration indiquée provoque la transformation quanti-

tative de la cellulose en glucose. Celui-ci peut alors être déterminé par les méthodes classiques comme celle de Bertrand (Bull. Sté Chim. 32, 1285, 1906) dont le principe consiste à réduire une solution cuivrique par le glucose, à traiter l'oxyde cuivreux par une solution sulfurique de sulfate ferrique. Ce dernier passe en sulfate de cuivre et il se forme la quantité correspondante de sulfate ferreux qui est titrée au permanganate de potassium. On calcule la quantité de cuivre que l'on exprime en glucose et en cellulose.

Lorsqu'on utilise les méthodes classiques au sel cuivrique, on peut faire aussi un dosage optique à l'aide du réfractomètre à immersion de Zeiss. L'oxyde cuivreux formé pendant la réaction est séparé par filtration au travers d'un creuset en verre fritté. Après lavage du précipité, on le dissout dans quelques centimètres cubes d'acide nitrique à 25 % et lave à l'eau chaude. Le filtrat est reçu dans une capsule en porcelaine. Après évaporation à sec on dissout le résidu dans 5 cm^3 d'acide nitrique à 2 % ayant un indice de 21,55 (correspond à 1,33572), reçoit la dissolution dans un ballon jaugé de 10 cm^3 et complète avec de l'eau ayant une température de 17,5°. On détermine l'indice de réfraction de la solution. A l'aide des tables de Wagner & Rinck (Chem. Ztg. 30, 38, 1906) on trouve la quantité de glucose correspondant au cuivre déterminé par voie optique.

Le dosage du glucose par iodométrie a été recommandé par plusieurs auteurs. Romijn (Ztschr. f. analyt. Chem. 36, 19, 1897) ; Bougault (C. R. 164, 1008, 1917), Willstaetter & Schudel (Ber. 51, 780, 1918). Par l'action de l'iode en présence d'alcali le glucose est transformé quantitativement en gluconate de sodium

$$C^6H^{12}O^6 + 2I + 3NaOH = C^6H^{11}O^7Na + 2NaI + 2H^2O$$

$$C^6H^{11}O^7Na \longrightarrow CH^2OH(CHOH)^4.COONa$$

Mode opératoire

Une partie de la solution acide provenant de la saccharification de la cellulose est neutralisée par de la soude. On ajoute alors une solution d'iode N/10 (4 fois la quantité du glucose présumé dans la solution) et laisse tomber ensuite goutte par goutte d'une solution de soude (1,5 fois la quantité correspondante à celle d'iode). Après un repos de 20 à 30 minutes à température ambiante on acidule avec de l'acide chlorhydrique à 10 % et titre l'excès d'iode avec de l'hyposulfite :

1 cm^3 de solution d'iode N/10 = 0,009 g. de glucose.

Pour transformer le glucose en cellulose on multiplie par le facteur 0.9.

EXAMEN DU RESIDU

Le résidu contient les cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique normal. Si après avoir déterminé la somme des pourcentages des constituants il devait rester une portion indosée supérieure à 2 %, on rechercherait la présence d'humines (jusqu'aujourd'hui nous n'avons pas eu à analyser des échantillons contenant des humines). Pour isoler ces corps nous ne possédons qu'un moyen, utilisé dans l'analyse des lignites et charbons, c'est le traitement avec des solutions alcalines qui les transforme en acides humiques. Sur l'origine des humines il existe deux théories, celle de Erdmann & Fuchs et celle de Stach (Brennst. Chem. 14, 201, 1933). Les premiers auteurs supposent que les acides humiques ont subi une transformation par anhydrisation, décarboxylation, lactonisation, les autres sont d'avis que les humines ne représentent qu'une variation de l'état colloïdal des acides humiques. Dans l'analyse des lignites et des charbons après avoir séparé les acides humiques on extrait les humines par chauffage avec une solution de soude à 5 % pendant 2 heures. Par cette opération, les humines passent en acides humiques. On répète ce traitement jusqu'à ce que l'extrait alcalin soit incolore. On lave alors à l'eau chaude et sèche à poids constant.

Chapitre VII

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Marche de l'analyse

Si l'on voulait grouper les constituants des plantes on distinguerait les éléments qui constituent la cellule et ceux se trouvant dans la cellule, les uns solubles dans l'eau, l'éther, l'alcool, les autres insolubles. Les protéines prennent une place à part. Pendant l'humification ce sont les éléments insolubles qui jouent le rôle le plus important. Dans l'analyse il s'agit de séparer ces corps des produits de transformation. La marche que nous avons suivie consiste d'abord à séparer les éléments secondaires solubles dans les solvants comme l'eau, l'alcool et l'éther ainsi que les matières facilement hydrolysables des constituants insolubles : les acides humiques, la lignine, la cellulose. Dans ce dernier groupe de substances nous avons d'abord séparé les acides humiques. Jadis on utilisait dans ce but les solutions alcalines, mais nous savons qu'en milieu alcalin les résultats ne sont pas constants parce que la lignine peut subir des oxydations. Cette oxydation s'opère facilement, même une suspension de carbonate de calcium mise en contact avec de la lignine favorise son altération. Il était donc nécessaire de séparer d'abord les acides humiques. Dans le résidu il ne nous reste plus que les deux constituants que l'on rencontre dans les plantes : la lignine, la cellulose. Nous avons utilisé, pour l'élimination de la lignine, la chloruration. Ordinairement on a recours à des méthodes directes comme celle à l'acide chlorhydrique ou sulfurique, qui consiste à saccharifier la cellulose et à peser le résidu non attaqué. Dans l'analyse des tourbes on ne peut suivre cette marche d'analyse à cause de leur teneur en matières minérales et éventuellement en humines. L'analyse se termine par l'extraction de la cellulose.

Dans les tableaux I et II nous avons réuni les résultats d'analyses de tourbes de vallées et de hauts plateaux. Dans le tableau II nous avons rapporté les résultats aux échantillons sans cendres et sans eau. De cette façon la comparaison des tourbes est possible.

Tableau I

CONSTITUANTS TECHNIQUES D'ÉCHANTILLONS ANHYDRES

PROVENANCE	Soluble H^2O. Hydrolysable HC1 N/I %	Cires et résines %	Acides humiques %	Lignine %	Cellulose %	Résidu inorganique %	Extrait alcoolique %	Somme
Vosges I.	6.7	5.75	53.3	20.3	7.0	4.1	2.7	99.85
Vosges II.	10.5	4.8	50.1	15.0	16.65	0.55	2.15	99.75
Vosges III.	7.9	5.3	47.4	22.7	11.9	2.9	2.4	100.5
Noirétable (partie supérieure).	7.38	4.03	49.04	17.15	16.78	3.56	2.15	100,09
Noirétable (partie inférieure).	7.07	6.9	57.9	25.50	traces	—	2.9	100.25
Marais de Lancin.	20.8	1.4	52.2	15.4	3.7	5.0	1.3	99.8
Marais de Vendoire I. . . .	17.6	1.9	61,0	13.9	traces	2.5	3.1	100.0
Marais de Vendoire II. . . .	15.8	1.2	61,0	18.8	traces	0.7	2.5	100.0
Marais de Vendoire III. . .	14.4	2.1	50.0	23.4	2.5	3.0	3.5	98.9
Marais de Vendoire IV. . . .	16.5	1.7	65.8	10.0	traces	3.9	2.0	99.9
Marais de Dienne.	11.2	2.2	52.9	23.5	5.3	1.1	3.8	100.0

Tableau II

TENEURS EN CIRE ET RÉSINES, ACIDES HUMIQUES, LIGNINE, CELLULOSE rapportées à la tourbe sèche sans cendres

PROVENANCE	Cires et résines %	Acides humiques %	Lignine %	Cellulose %	Acides humiques et lignine %
Vosges I.	5.98	54.55	20.78	7.2	75.3
Vogess II.	4.9	51.0	15.2	16.9	66.2
Vosges III.	5.4	48.2	23.1	11.6	71.3
Noirétable (partie supérieure).	4.1	50.0	17.5	17.15	67.5
Noirétable (partie inférieure).	6.98	58.8	26.2	traces	85.0
Marais de Vendoire I. . . .	2.05	65.7	15.05	—	80.75
Marais de Vendoire II. . . .	1.33	67.8	20.09	—	87.89
Marais de Vendoire III. . .	2.31	55.0	25.8	2.76	80.8
Marais de Vendoire IV. . . .	1.89	73.1	11.15	—	84.25
Marais de Dienne.	2.38	57.3	25.4	5.74	82.7
Marais de Lancin.	1.5	55.5	16.4	3.9	71.9

Renseignements fournis par l'analyse

Par l'analyse d'une tourbe nous pouvons non seulement identifier les matières humiques et les constituants non décomposés des plantes mais aussi avoir des renseignements sur les corps ayant participé à l'humification. On peut démontrer que la lignine, comme d'ailleurs le veut la théorie de Fischer & Schrader, est la matière la plus importante pendant l'humification. Il devient possible de classer un échantillon et de le destiner à un emploi déterminé. Si nous examinons les tableaux nous constatons p. ex. que les tourbes de marais sont pauvres en cellulose en comparaison de celles des hauts plateaux. Pendant l'humification la cellulose est dégradée lentement, tandis que la somme (pour les échantillons analysés) des acides humiques et de la lignine oscille entre 65 et 88 %. Les plantes fraîches ne contiennent pas d'acides humiques, tout au plus des substances ressemblant à ces corps comme les phytomélanes. Les portions que l'on pourrait extraire avec des alcalis ne correspondent qu'aux acides pectiques. Les chiffres nous montrent qu'un faible degré d'humification correspond à une forte teneur en lignine tandis qu'une humification profonde, caractérisée par la couleur brun foncé, est un indice du pourcentage élevé en acides humiques. Il existe donc un rapport entre la lignine et ces acides. Ce rapport peut être prouvé par des expériences de laboratoire. Nous avons vu que la lignine peut se transformer en humoïdes analogues aux produits naturels, tandis que les hydrates de carbone donnent des corps ayant une constitution différente. En ce qui concerne la cellulose, nous savons qu'elle est décomposée sous l'action de microorganismes et de ferments. Si l'on examine chimiquement et non par des réactions colorées, les sphaignes et les linaigrettes, on peut démontrer la présence de lignine. A ce sujet il y a eu des discussions entre géologues, botanistes et chimistes. Tandis qu'une grande partie des géologues et les botanistes admet que la cellulose et la lignine ont joué un rôle identique dans la formation des combustibles minéraux solides, les chimistes distinguent deux théories : celle de la cellulose, celle de la lignine. La première a très peu d'adhérents. Fischer & Schrader avaient conclu en se basant sur des expériences que dans la formation des combustibles solides la lignine avait joué le rôle principal. Bode (Carbonpflanzen als Urmaterial der Steinkohle. Bergbaul. Runds. 2, 273, 1929) réfute cette théorie. Il admet donc la théorie

de la cellulose puisque les acides humiques sont des poisons pour les microorganismes. Or, les acides humiques représentent un stade de l'humification et une grande partie de la cellulose peut être décomposée avant la formation de ces produits. Dans la nature on constate d'ailleurs que la dégradation de la cellulose est plus rapide que celle des matières non hydrolysables. Si l'on fait une expérience avec du fumier on peut démontrer qu'exposé à une température de 60 à 65° pendant 8 jours la cellulose a complètement disparu. Pour appuyer la théorie de la cellulose certains auteurs comme Kuerschner (Ztschr. f. angew. Chem. 40, 224, 1927), Marcusson (Ztschr. f. angew. Chem. 40, 47, 1927), Falk & Haag (Ber. 60, 225, 1927) ont étudié la décomposition du bois pourri. Les produits solubles dans l'eau sont considérés comme résultant de la décomposition de la cellulose avec formation intermédiaire d'oxycellulose et comme preuve de transformation en acides humiques. Si l'on traite du bois pourri avec de l'eau, on peut extraire 14 à 20 % de produits, donc environ 1/5 de la masse .Mais il est inadmissible de considérer ce fait comme preuve de la transformation de la cellulose en acides humiques. Les parties solubles seraient dissoutes par la pluie ou l'eau des tourbières. On sait que les hydrates de carbone en dissolution sont un milieu favorable au développement des microorganismes. La solubilisation correspondrait donc à une accélération de la dégradation et seulement une faible partie de la cellulose serait humifiée. En ce qui concerne la théorie du pouvoir bactéricide de ces acides humiques établie par Bode, nous devons remarquer que cet auteur n'avait certainement pas connaissance des travaux de Thiessen & Johnson (Ind. and. Eng. Chem. Analyt. Edit. 1, 216, 1920), de White & Thiessen (Bull. 38, Dept. of. Interior, Bureau of Mines, Washington 1913), de Waksmann (Soil Science 24, 316, 1929) et de Taylor (Fuel 6, 359, 1927 ; 7, 230, 1928). En examinant la nature chimique de la lignine et des acides humiques, on arrive à la conclusion que ce sont ces corps qui ont joué un rôle important dans la formation des combustibles minéraux solides et que la cellulose n'a donné qu'une faible proportion de matières humiques.

A côté de l'analyse totale de la tourbe on pourrait se contenter dans beaucoup de cas d'un examen partiel qui se terminerait par le dosage des acides humiques. On distinguerait les tourbes de hauts-plateaux et de vallées.

On parlerait d'un indice d'humification qui ne représenterait rien d'autre que les pourcents d'acides humiques rapportés à l'échantillon anhydre et sans cendres. Dans les échantillons analysés de tourbes des marais les indices varient de 55,5 % à 73,1, dans ceux des hauts-plateaux de 50,0 à 58,8.

On peut se poser la question : Pourquoi la tourbe a-t-elle une couleur brune ? Les constituants caractéristiques sont les acides humiques qui possèdent une structure aromatique. On sait qu'une substance aromatique peut devenir un colorant si elle contient un ou plusieurs groupes chromophores. Parmi ceux-ci nous signalerons le groupe CO. Une combinaison ayant un ou plusieurs chromophores est appelée chromogène, mais elle n'est pas nécessairement un colorant. Elle le devient lorsqu'il rentre dans la molécule chromogène, des groupes dits auxochromes, comme les groupes amide, hydroxyle, etc. Dans les auxochromes nous distinguons :

1) le groupe bathochrome donnant des nuances foncées provoquées par les restes amide, hydroxyle, les phénates, etc. ;

2) le groupe hypsochrome donnant des nuances claires dues aux radicaux acyles.

La tourbe contient des molécules chromogènes (groupe chromophore CO) et des hydroxyles phénoliques. Aux pages 56, 57, 62, 63 nous avons décrit les humoïdes de phénols. Ces acides humiques artificiels se rapprochent beaucoup, au point de vue de leurs propriétés chimiques, des acides naturels et nous avons admis qu'ils ont un corps analogue à leur base. Aussi leur couleur est identique. L'extrait alcalin plus foncé que les acides humiques eux-mêmes est un exemple de bathochromie.

Pyrogénation de la tourbe

L'examen de la constitution nous permettra de choisir les échantillons destinés à la pyrogénation à basse ou haute température, en vue de préparer du goudron dans le premier cas, du coke dans le deuxième cas. Les différents constituants se comportent, lorsqu'on les distille à une température inférieure à 550°, de la façon suivante (Strache-Lant, Kohlenchem. p. 328) :

Lorsqu'on soumet la cellulose à l'action de la chaleur, on voit qu'à 100° il n'y a aucune décomposition, mais vers 270° une réaction exothermique se produit et la température monte rapidement à 350°. Le goudron de

basse température, c'est-à-dire obtenu à des températures inférieures à 550°, se décompose facilement, ce qui explique les résultats si différents mentionnés dans la littérature. Dans le creuset en aluminium de Fischer on peut obtenir des rendements de 23 % en goudron, 25 % en semi-coke et 17 % en gaz. Le goudron se compose de 52 % de corps solubles dans l'eau, 8 % de phénols, 9 % d'acides et 31 % de corps neutres. Dans les corps solubles dans l'eau on ne peut déceler la présence d'alcool méthylique.

La lignine traitée de la même façon donne moins de goudron mais plus de semi-coke. Les rendements sont de 13 % en goudron, 57 % en semi-coke, 18 % en gaz. Le goudron se compose de 37 % de corps solubles dans l'eau, 34 % de phénols, 16 % d'acides et 13 % de corps neutres. L'alcool méthylique se trouve parmi les constituants solubles dans l'eau.

En soumettant les acides humiques à la pyrogénation, on obtient très peu de goudron mais surtout du gaz et du semi-coke. Les rendements en goudron sont inférieurs à 1 %, en gaz 29 % en moyenne, en semi-coke 58 % en moyenne. Dans le goudron on peut identifier de l'acide acétique et des phénols.

Les cires et les résines sont les corps qui fournissent le plus de goudron à la distillation. Ces substances subissent un craquage en donnant naissance à une petite quantité de gaz avec un pouvoir calorifique élevé et contenant des carbures saturés et non saturés. Comme résultat de la pyrogénation à basse température de cires et résines il a été indiqué des rendements en goudron de 79 %, en gaz de 10 %, en semi-coke de 9 %.

Les matières solubles dans l'eau et hydrolysables par l'acide chlorhydrique normal, l'extrait alcoolique donnent aussi du goudron, du gaz, du semi-coke, de sorte que si l'on calcule les rendements d'après les constituants principaux on a des chiffres minima pour le goudron. Prenons p. ex. la tourbe de Noirétable (partie supérieure) le calcul nous donne comme rendement en goudron 9,05 %. Au creuset Fischer on obtient 12,2 %.

Lorsqu'on pyrogène la tourbe à basse température, on constate que la formation d'alcool méthylique apparaît vers 170°. Vers 200° les premières gouttelettes de goudron se déposent, à 250° la tourbe change de couleur et noircit. A une température légèrement supérieure une réaction exothermique se produit ; il y a libération de

goudron et de gaz combustible. La teneur en acide acétique augmente à 300°. Lorsque la température atteint 500° la majeure partie du goudron est séparée. Le résidu de distillation est considéré comme semi-coke.

Le gaz de pyrogénation

La quantité de gaz et sa composition dépendent du mode de distillation et de la température. Il sera difficile d'indiquer une composition moyenne. Le gaz obtenu à basse température présente peu d'intérêt et peut être utilisé comme apport de chaleur dans les distillations.

L'eau de pyrogénation

On a essayé de récupérer les constituants intéressants de l'eau de pyrogénation, comme le méthylène brut et l'acide acétique. Mais cette opération ne peut être économique que si la tourbe ne contient avant sa pyrogénation que 10 à 15 % d'humidité. Voici ce qu'on peut tirer d'échantillons avec une teneur en eau de 10 % :

méthylène brut.	0,2 à 0,7 %
acide acétique.	2 à 7 %

On pourrait aussi valoriser ces eaux en utilisant les procédés d'extraction par solvants (p. ex. acétate d'éthyle) ou d'éthérification de l'acide acétique.

Le goudron de basse température

Le goudron peut être comparé à celui tiré des lignites. On peut dire que les rendements sont en moyenne de 8 à 12 %, mais quelques échantillons nous ont donné des résultats supérieurs.

Voici quelques exemples :

Rendement en goudron de la tourbe de Redondel (Puy-de-Dôme).	12,5 %
Rendement en goudron des tourbes I, II, III, IV, mélangées en proportions égales, de Vendoire.	11,9 %
Rendement en goudron de la tourbe du Marais de Lancin.	10,4 %

Le goudron brut (Steinert, Torfveredelung p. 80) se présente sous forme d'une masse semi-solide ayant un point de fusion d'environ 28°. La couleur est brune à

noire. L'odeur nous rappelle celle de la créosote. La densité du goudron varie de 0,880 à 0,960.

Au point de vue chimique, le goudron se compose principalement de carbures, en dehors des carbures nous avons 10 à 30 % de constituants acides, 0,5 à 3 % de bases organiques. L'analyse élémentaire donne :

teneur en carbone. . . .	80 à 83 %
teneur en hydrogène. . .	10 à 11 %

L'analyse des carbures nous montre que 40 à 60 % appartiennent à la série paraffinique, 3 à 10 % à la série aromatique, le reste est constitué par des oléfines. Le constituant principal des composés acides est le métacrésol, l'acide carbolique n'existe qu'en faible quantité. La teneur en gaïacol est de 0,2 %. A la distillation les goudrons fournissent en moyenne

essence.	3 à 8 %
lampant et gasoil. . . .	12 à 18 %
huile lourde.	26 à 44 %
paraffine.	3 à 7 %
brai.	14 à 21 %

Le coke de tourbe

Le charbon de tourbe appelé coke de tourbe est une matière importante pour l'industrie. La densité du coke est de 0,4 à 0,5. Le volume des pores étant de l'ordre de 60 % on comprend qu'il soit un adsorbant pour les vapeurs de solvants organiques. On distingue le semi-coke, résidu de la pyrogénation à basse température et le coke proprement dit, obtenu par distillation à des températures au-dessus de 600°. La teneur en carbone du semi-coke est 73,5 %, celle du coke 84,2 %. Le pouvoir calorifique du semi-coke atteint 6780 cal., celui du coke 7050 cal.. Si l'on compare ces pouvoirs calorifiques avec ceux des charbons, on voit qu'ils sont peu différents. Lorsque la cokéification se fait sans précautions on obtient un coke friable. On peut dire que sa densité et sa dureté dépendent de la densité de la tourbe soumise à la pyrogénation. Le semi-coke peut être utilisé au chauffage, à la fabrication d'agglomérés pour gazogènes. Le coke est trop précieux pour cet usage. Ne contenant ni soufre volatil, ni phosphore, il est le combustible de choix pour la métallurgie et permet la préparation d'aciers spéciaux que l'on fabriquait jadis avec du charbon de bois (Steinert, Torfveredelung p. 77).

Usine à gaz et tourbe

Au lieu de pyrogéner les tourbes contenant peu de cendres, on pourrait les destiner à « l'usine à gaz » de tourbes. Les produits principaux seraient le gaz et le coke, le produit secondaire le goudron. On pourrait concevoir une telle usine lorsque la tourbière est proche et que l'exploitation et la dessication peuvent se faire sans engager trop de frais. On sait que le gaz de tourbe contient plus de CO^2 que le gaz de bois, mais son pouvoir calorifique est supérieur. Les rendements d'une tourbe exposée à des températures de 800 à 1000° (échantillons avec teneur en cendres inférieure à 5 %) sont :

pour le coke : 26 à 35 % ;

pour le gaz : env. 25 m^3 pour 100 kg. de tourbe sèche à l'air.

Nous mentionnerons que pendant la dernière guerre Ott (Journ. f. Gasbel. 582, 1917) avait proposé l'utilisation du gaz de tourbes. Pour augmenter son pouvoir calorifique il faisait une addition d'acétylène, de sorte qu'il passait de 3400 à 4000 cal.. La chaux résultant de la décomposition du carbure de calcium était employée pour débarrasser le gaz de tourbe de son acide carbonique.

Valorisation des constituants techniques par l'industrie chimique

La connaissance des différents constituants techniques nous permettra de destiner les tourbes à différentes industries chimiques. La saccharification des tourbes riches en hydrate de carbone et la fermentation des jus sucrés pourront nous fournir soit des alcools soit des cétones, soit des acides gras. L'intérêt que présente la tourbe comme matière première, c'est qu'elle libère des sources comme le maïs, le topinambour, la pomme de terre et autres qui sont des matières alimentaires importantes. Un avantage des procédés d'hydrolyse de la tourbe serait qu'elle s'effectue facilement par les acides dilués, de sorte qu'on pourrait la soumettre, telle qu'elle sort de la carrière, à la saccharification. L'addition d'acide détruisant l'état colloïdal nous fournit un résidu qui sèche rapidement et peut être destiné à d'autres industries chimiques. Les glucides pourront aussi être valorisés par digestion, c'est-à-dire production de méthane biologique.

En ce qui concerne la lignine nous avons déjà mentionné ses nombreuses utilisations. Soumise à la pyro-

génation elle peut nous fournir à côté du goudron 3 à 4 % d'acide acétique, 1 % d'alcool méthylique et environ 0,2 % d'acétone. L'emploi le plus intéressant serait comme matière première pour la fabrication de vanilline. On sait que la vanilline est très répandue dans les plantes, mais elle y existe toujours en petite quantité, même la cosse du fruit du vanillier n'en contient qu'environ 2 %. Dans les conditions actuelles la lignine peut prendre de l'importance en vue de préparation de charbon actif et de masses plastiques. On pourrait objecter que le développement des masses plastiques à partir de lignine est impossible à cause de l'industrie des bakélites, mais il ne faut pas oublier qu'aujourd'hui les phénols sont rares et que le prix de la lignine peut intervenir d'une façon décisive. Les charbons actifs de lignine peuvent concurrencer les charbons de bois, qui en étaient la source principale.

Parmi les applications importantes pour les acides humiques, nous signalerons celles de l'industrie du papier, de la fabrication d'émulsions (p. ex. d'insecticide), de couleurs, de l'agglomération.

L'extraction des cires et résines ne peut se faire que pour les échantillons très riches. Dans l'industrie des lignites les échantillons destinés à la fabrication des cires montaniques (cires de lignite) doivent avoir une teneur supérieure à 8 % (teneur normale en cires 11 à 12 %). Si l'on voulait extraire les cires des tourbes en contenant une quantité inférieure à 8 %, il serait nécessaire de valoriser aussi les autres constituants, afin que l'opération devienne économique.

CONCLUSIONS

Dans notre travail nous avons essayé :

1) d'apporter quelques renseignements sur les propriétés des différents constituants et de faire une étude critique de méthodes analytiques.

La chimie des constituants de la tourbe n'est qu'à ses débuts. Nous avons essayé d'éclaircir un peu leurs propriétés et d'établir des méthodes de caractérisation. La séparation en groupes présente beaucoup de difficultés. Nous sommes partis de modes opératoires connus, mais leur examen nous a démontré qu'il fallait recourir à des méthodes plus précises, car les renseignements obtenus étaient insuffisants et ne portaient que sur quelques constituants, tandis que nous cherchions des renseignements sur tous les composés de la tourbe.

2) de mettre au point un mode opératoire pour la recherche des constituants techniques.

Pour l'établissement de l'ordre des déterminations (acides humiques, lignine, cellulose) nous nous sommes laissé guider par les transformations que subissent les végétaux pendant l'humification. Le mode opératoire, que nous avons mis au point et qui est actuellement employé pour l'analyse des tourbes françaises, est simple et n'utilise que des appareils faisant partie de l'équipement normal d'un laboratoire. Les réactifs ont été choisis de telle façon qu'ils ne s'attaquent qu'à un constituant déterminé sans provoquer des modifications chimiques sensibles des autres corps rentrant dans la composition de la tourbe. Les substances utilisées pour l'analyse sont :

de l'eau et de l'acide chlorhydrique normal ;

des solvants organiques comme l'éther et l'alcool ;

le chlore ;

des solutions salines comme sulfite, citrate et hypochlorite de sodium, phosphate disodique, etc...

Les résultats obtenus vérifiés par des opérateurs différents, ont démontré que les méthodes donnent des chiffres fidèles et constants.

3) d'étudier une série de tourbes de provenances diverse.

Nous avons appliqué par la suite nos méthodes à différentes tourbes. Nous avons choisi des échantillons dans des tourbières de hauts plateaux et de marais. L'analyse totale nous a montré les différences qui existent entre ces deux catégories. Les chiffres nous prouvent, par exemple, que les tourbes anciennes sont riches en acides humiques, que la teneur en cellulose des tourbes de hauts plateaux est plus forte que celle des tourbes de marais, etc... La tourbe était toujours considérée comme combustible de seconde qualité et comme telle on se contentait pour sa qualification des méthodes analytiques générales des combustibles solides. Quelques expérimentateurs avaient essayé de séparer les constituants, mais une méthode d'analyse complète basée sur la conception moderne de la formation des combustibles minéraux solides n'existait pas. Nous nous sommes efforcé de fixer le chemin à suivre pour la classification et la qualification des nombreux échantillons résultant de la prospection méthodique des tourbières françaises.

4) de tirer des règles pour l'utilisation des tourbes.

Jadis le pétrole était considéré comme source de combustibles et lubrifiants, mais aujourd'hui il est devenu une matière première de l'industrie chimique. La même réflexion pourrait être faite sur la tourbe. Connaissant ses constituants principaux, on peut la destiner à tel ou tel emploi. Mais il existe une énorme difficulté qui réside dans la teneur élevée en eau qui atteint et peut dépasser 90 %. Les essais de déshydratation ont souvent échoué. La cause de ces insuccès est à rechercher dans la nature colloïdale de la tourbe. Sans destruction de l'état colloïdal il n'y a qu'une élimination de l'eau libre appelée aussi eau capillaire. Par les emplois chimiques on peut se permettre des procédés de déshydratation autres que ceux dérivés des travaux de Madruck. Les frais de cette opération peuvent être couverts par l'obtention de produits secondaires intéressants.

Prenons l'exemple de l'hydrolyse. Par l'addition d'acides minéraux on rompt l'état colloïdal de la tourbe et lorsqu'après hydrolyse, elle est débarrassée de sa cellulose et de ses pentosanes, elle sèche rapidement. Les jus provenant de l'hydrolyse peuvent nous fournir de l'alcool, des cétones ou des acides gras selon le procédé de fermentation choisi. Le résidu de ce traitement est destiné selon sa teneur en lignine, acides humiques ou cires et résines à la pyrogénation ou à l'industrie chimique. Autrefois on n'utilisait que les tourbes anciennes mais, grâce à la connaissance des constituants techniques, on pourra valoriser les tourbes jeunes contenant encore beaucoup de cellulose et de pentosanes. Même les qualités cendreuses, qui ne présentaient qu'un faible intérêt peuvent devenir une matière première importante p. ex. pour la fabrication de vanilline. Connaissant la composition de la tourbe, nous pouvons espérer des utilisations plus rationnelles de nos richesses du sous-sol.

Les matières premières ne sont intéressantes que là où on est arrivé à développer ses connaissances sur elles grâce au principe de la recherche scientifique et grâce à une activité continue, nous permettant de mettre en œuvre les résultats trouvés. Il est nécessaire que le caractère saisonnier agricole de l'exploitation des tourbières disparaisse pour faire place à une véritable industrie. La valorisation de nos tourbes pourra jouer un rôle important dans notre économie nationale.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction. 5

CHAPITRE Ier

LES GLUCIDES

La cellulose. 8
Dissolvants de la cellulose. 10
Propriétés chimiques :
Action de l'eau. 11
Action des solutions alcalines 11
Action des acides. 12
Action des oxydants 15
Les pentosanes. 16
Méthodes d'analyse quantitative. 17
Les utilisations de la cellulose et des pentosanes 22

CHAPITRE II

LES SUCRES
ET LES MATIERES PECTIQUES

Les sucres. 27
Les matières pectiques 27

CHAPITRE III

LA LIGNINE

Dissolvants de la lignine 31
Propriétés chimiques 31
Action de l'eau 31
Action des alcalis 31
Action des acides. 33
Action de l'acide sulfureux et des sulfites. 34
Action des halogènes. 35
Action des phénols. 36
La méthylation et l'éthylation de la lignine. 36
L'oxydation de la lignine 36
La constitution de la lignine 40
L'analyse de la lignine 46
Les utilisations de la lignine 50

Chapitre IV

LES ACIDES HUMIQUES

Extraction et préparation d'acides humiques. . 52
Acides humiques naturels. 54
Acides humoïdes des glucides 55
Acides humoïdes de phénols 56
Acides humoïdes de lignine 57
Acides humoïdes de dérivés furaniques. . 58

Propriétés chimiques :

Le caractère acide. 59
Action de l'eau. 59
Action des alcalis et alcalinoterreux. . . 59
Action du chlore et du brome. 60
Action des acides minéraux. 60
Action des oxydants. 65
Sels acides humiques. 62

Comparaison entre les acides humiques naturels et les acides humoïdes :

Acides naturels et acides humoïdes de phénols. 62
Acides naturels, acides humoïdes de phénols et de glucides 63

Composition et constitution des acides humiques. 65
L'analyse des acides humiques. 69
Les utilisations des acides humiques 71

Chapitre V

LES CIRES ET RESINES

Solvants des cires et résines. 74
Propriétés chimiques. 75
L'analyse des cires et résines 76
Les utilisations des cires et résines. 77

Chapitre VI

Historique des méthodes. 78
Méthodes préconisées :

Mode d'échantillonnage. 81
Appareillage utilisé. 83
Préparation de l'échantillon pour l'analyse. 84
Traitement par l'acide chlorhydrique normal et l'eau. 84

Extraction à l'éther. 88
Extraction à l'alcool. 89
Détermination des acides humiques. . . 89
Détermination de la lignine 93
Détermination de la cellulose 94
Examen du résidu 97

Chapitre VII

DISCUSSION DE LA MARCHE DE L'ANALYSE ET INTERPRETATION DES RESULTATS

Marche de l'analyse. 98
Résultats d'analyses de tourbes (tableaux). . . 99
Renseignements fournis par l'analyse 101
Pyrogénation de la tourbe. 103
Le gaz de pyrogénation. 105
L'eau de pyrogénation. 105
Le goudron de basse température. 105
Le coke de tourbe. 106
L'usine à gaz de tourbe. 107
Valorisation des constituants techniques par l'industrie chimique. 107

Conclusions. 109

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS ORGANIQUES DU MERCURE

VU ET APPROUVÉ :

Clermont-Ferrand, le 24 Décembre 1943.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Signé : A. DANJON.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Clermont-Ferrand, le 28 Décembre 1943.

Le Recteur de l'Académie,

Président du Conseil de l'Université,

Signé : A. TERRACHER.

IMPRIMERIE RÉGIONALE
37, Rue Montlosier, 37
CLERMONT-FERRAND